Zur Kenntnis der Dioxyterpane und des $\Delta^{4(8)}$-Menthenols-2.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde bei der philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen. : : : Vorgelegt von

KURT A. PELIKAN.

Göttingen 1914.

Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei von W. Fr. Kaestner.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftl. Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wallach.

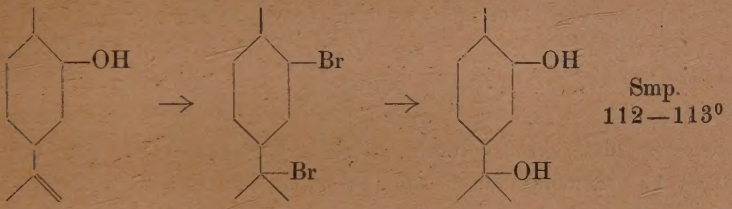
Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von Pfingsten 1912 bis Weihnachten 1913 auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach nochmals meinen ergebensten Dank für die mannigfaltige wissenschaftliche Anregung und liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

A. Theoretischer Teil.

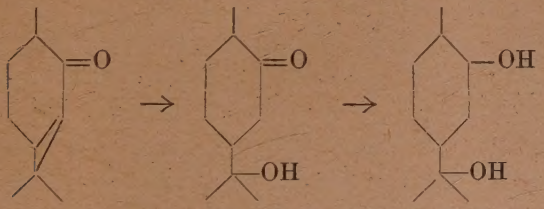
1. Über 2,8-Dioxyterpane.

Im Jahre 1884 gelang es Baeyer und Henrich[1]) aus Dihydrocarveoldibromhydrat ein r-drehendes Dioxyterpan herzustellen, das den ersten Repräsentanten eines 2,8-Glykols des hydrierten Cymols vorstellte:



Smp. 112—113°

Der gleiche Körper wurde im folgenden Jahre ebenfalls von Baeyer[2]) aus Caron hergestellt und zwar so, daß er durch Hydratation den Dreiring im Caron zu Oxytetrahydrocarvon aufspaltete und durch Reduktion des Oxyketons dann das Glykol gewann:

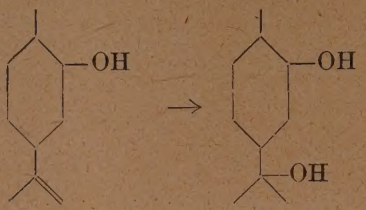


Smp. 112°

Baeyer erklärte diesen Körper mit dem von ihm gemeinsam mit Henrich gefundenen Dioxyterpan für identisch. Eine dritte Bil-

1) B. 28, 1589.
2) B. 29, 6 u. 15.

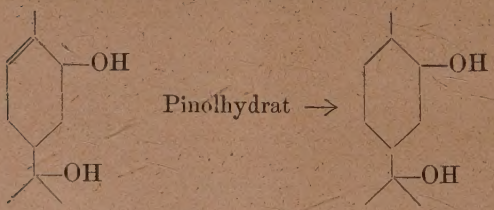
dungsweise für dies Glykol fand dann Rupe im Jahre 1905 [1]), indem er Dihydrocarveol mit 40 %iger Schwefelsäure behandelte:



Dieses Dioxyterpan sollte nun nicht das einzige seiner Art bleiben, denn schon seine optische Aktivität ließ Schlüsse auf das Vorhandensein Isomerer zu. Rupe machte die Beobachtung, daß bei seinem Verfahren nicht nur das von Baeyer gefundene Glykol entstand [2]), sondern noch ein tiefer schmelzendes, ebenfalls r-drehendes vom Schmp. 103—104°. Er nannte jenes die α-Verbindung, dieses die β-Verbindung und begründete ihr verschiedenes physikalische Verhalten auf Cis- und Trans-Isomerie.

Hieran anknüpfend gelang es dann Wallach im Jahre 1908, die entsprechenden optischen Antipoden der Rupeschen Glykole zu isolieren [3]), indem er zugleich das Verfahren der Herstellung verbesserte und ferner durch Mischen gleicher Teile der bei 112—113° schmelzenden r- und l-Glykole den Racemkörper herstellte (Schmp. 108—109°).

Schon vorher war es Wallach gelungen, durch Reduktion von Pinolhydrat [4]) ein racemisches 2,8-Dioxyterpan herzustellen, das den Schmp. 139° aufwies:



Er hatte gehofft, in dem aus Dihydrocarveol hergestellten

1) B. 38, 1722 ff.
2) B. 38, 1722.
3) A. 381, 62. 4) Ebendaselbst.

Racemkörper sein Bihydropinolhydrat wiederzufinden, erhielt jedoch ein völlig anders geartetes Individuum. Wallach wies in seiner Abhandlung damals darauf hin, daß damit „die Formel für Pinolhydrat noch keineswegs als unzulässig erwiesen, denn die Verbindung enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und kann daher in mehreren inaktiven Modifikationen existenzfähig sein."

Mir wurde nun die Aufgabe zuteil, diese interessanten Erscheinungen näher zu studieren, um so vielleicht einen Weg zur Klärung der Verhältnisse zu finden.

Im voraus sei bemerkt, daß das aktive Pinolhydrat, das Sobrerol[1]), sich ebenso wie das inaktive nach Paal reduzieren läßt. Dieses Bihydrosobrerol wurde ebenfalls in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Von vornherein ergab sich dann eine Teilung der oben beschriebenen Glykole in zwei Gruppen.

A. Glykole, die sich vom *Pinen* ableiten lassen:
Bihydropinolhydrat und Bihydrosobrerol,

B. Glykole, die sich vom *Carvon* ableiten lassen:
Glykole vom Schmp. 103—104°,
112—113°,
108—109°.

Wie schon oben durch das Zitat aus Wallachs Abhandlung angedeutet wurde, muß man für das verschiedene Verhalten der beiden Glykolreihen zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen: entweder ist die Konstitution der einzelnen Körper nicht genau genug geklärt, sodaß man mit der Möglichkeit eines verschieden strukturellen Baues zu rechnen hat (also chemische Isomerie), oder aber man muß, falls die Konstitutionsbeweise unantastbar sind und für alle in Betracht kommenden Substanzen stimmen, allen die Formel eines 2,8-Dioxyterpans zuschreiben und logischerweise ihr verschiedenes Verhalten auf Stereoisomerie zurück-

1) A. 80, 106. C. r. 33, 67. Chem. Ztg. (1890) S. 838. Sobrerol war zum ersten Male genauer von Sobrero 1851 beschrieben worden, seine Konstitution wurde aber erst 1891 nach Entdeckung des Pinols und Pinolhydrats von Wallach durch Armstrong aufgeklärt.

führen. Hierbei ist man gezwungen, wie im voraus bemerkt sei, die Bihydropinolhydrate als Cis-Formen und die übrigen 2,8-Glykole als Trans-Formen anzusehen.

Fassen wir die Möglichkeit einer anderen Konstitution näher ins Auge, so liegt die Annahme am nächsten, daß eine der beiden Gruppen die Hydroxyle vielleicht in 2,4-Stellung haben könnte. Daher wurde auch ein aus Sabinol hergestelltes 2,4-Glykol zum Vergleich herangezogen. (Die Versuche mit dieser Substanz s. Abschn. A. 2.)

Es wurden zwei Versuchsreihen angestellt, mit je einem typischen Vertreter der Glykolgruppe, die sich vom Pinen ableitet und der, die sich vom Carvon ableitet; mit Bihydropinolhydrat[1]) einerseits und dem r-drehenden Glykol Baeyers (Schmp. 112—113°) anderseits, um so für jeden Körper die Stellung der Substituenten genau festzulegen.

Und zwar erfolgte der Beweis für die Stellung des zur Methylgruppe orthoständigen Hydroxyls durch Oxydation des Glykols mittels Chromsäure, während eine Wasserabspaltung mit Oxalsäure über die am tertiären Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe befindliche Hydroxylgruppe aufklärte und zugleich eine weitere Stütze für die orthoständige Gruppe lieferte.

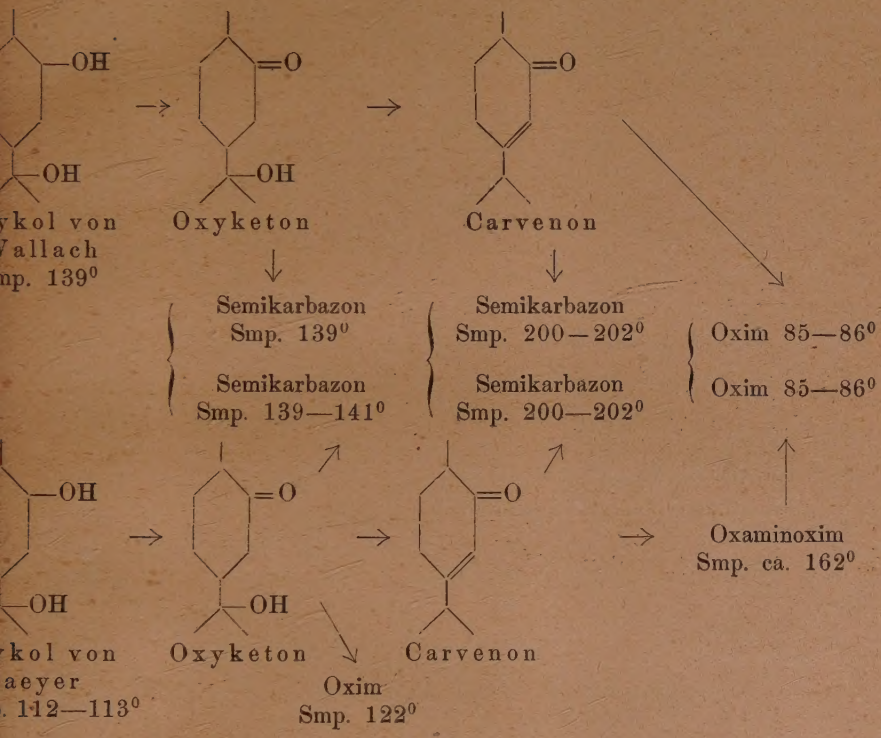
Da beim Behandeln von sekundären Alkoholen mit oxydierenden Mitteln stets ein Keton entsteht, während der tertiäre Alkohol nicht so leicht angegriffen wird, so mußte auch aus den obigen Glykolen ein Keton sich herstellen lassen.

Beide Glykole verhielten sich bei dieser Oxydation mit Chromsäure gleichmäßig, und zwar konnte aus beiden das dabei erhaltene Oxyketon durch das bei 139° schmelzende Semikarbazon identifiziert werden, das schon Baeyer aus seinem Glykol hergestellt hatte Ein reines Oxim konnte nur aus Bihydropinolhydrat dargestellt werden, das mit einem Oxim, das von anderer Seite aus i-Glykol (108—109°) hergestellt worden war (also einem Körper der Carvonreihe), keine Schmelzpunktsdepression gab. Durch

---

1) Der Übersichtlichkeit wegen wird im folgenden diese Substanz „Wallachs Glykol“ und die bei 112—113° schmelzende „Baeyers Glykol“ genannt.

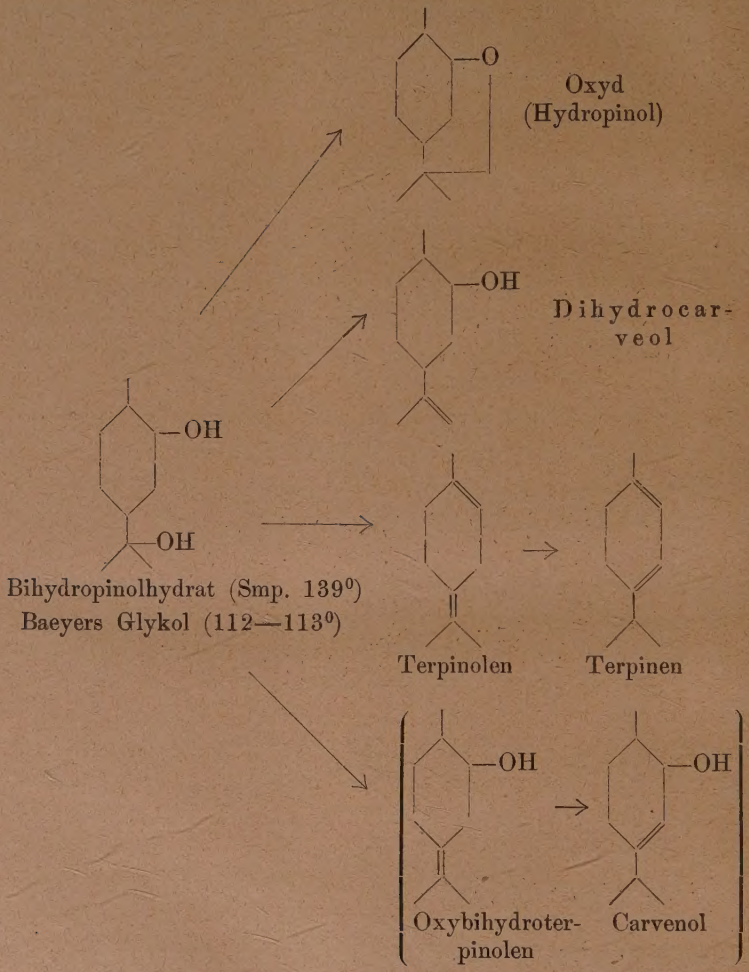
Erhitzen mit verd. Schwefelsäure wurde ferner aus dem Oxyketon das ungesättigte Keton gewonnen. Letzteres gab bei beiden das für Carvenon charakteristische Semikarbazon und Oxim. Man hätte zwar bei dieser Reaktion Dihydrocarvon erwarten müssen, da dieses aber beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure sich stets in Carvenon umlagert, so gab unser Befund hinsichtlich der gezogenen Schlüsse zu keinen Bedenken Anlaß.



Einen besseren Aufschluß über die Lage der Hydroxylgruppen lieferte die Wasserabspaltung mit Oxalsäure. Dieser Versuch wurde auch mit dem 2,4-Glykol aus Sabinol angestellt (s. Abschnitt 2), wobei das 2,4-Glykol einen völlig anders gearteten Alkohol lieferte, als Baeyers, resp. Wallachs Glykol. Dieser Versuch war für die Isomerieerscheinungen der beiden letzteren sehr wichtig; denn damit war die oben zur Sprache gebrachte Mög-

lichkeit einer 2,4-Konstitution entweder des Bihydropinolhydrats oder des Glykols von Baeyer widerlegt.

Theoretisch möglich war der Verlauf der Wasserabspaltung aus den beiden 2,8-Glykolen in vier Richtungen:



Sicher nachgewiesen wurden bei der Spaltung der beiden Glykole Dihydrocarveol und Hydropinol, während das Vorhandensein von Terpinolen resp. Terpinen zweifelhaft blieb. Das Dihydrocarveol wurde durch Oxydation mit Chromsäure in Dihydrocarvon

übergeführt, das sich dann durch das Semikarbazon in einwandfreier Weise indentifizieren ließ. — Die Anwesenheit von ev. entstandenem Carvenol oder Oxybihydroterpinolen machte sich bei keinem der angestellten Versuche bemerkbar.

Aus dem Verlauf dieser Reaktion ist die Konstitution der beiden Glykole ohne weiteres ersichtlich. Es müssen, wie von Baeyer und Wallach schon angenommen wurde, die Hydroxylgruppen in 2 und 8 stehen. Damit ist aber auch der Weg für die Annahme geebnet, daß die Glykole im Verhältnis von Cis- und Trans-Formen zueinander stehen, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

Den besten Beweis für eine gleiche Konstitution beider Glykole hätte man gehabt, wenn es gelungen wäre, das eine Isomere in das andere überzuführen. Aus Bihydropinolhydrat hätte man dann z. B. eine Umwandlung in das i-Glykol aus Dihydrocarveol zu erwarten gehabt. Eine derartige Umwandlung der Cisform in die Transform und umgekehrt wurde jedoch nirgends beobachtet. Immerhin denkbar war die Verwirklichung dieser Idee bei der Hydratation der durch Wasserabspaltung aus den Glykolen entstandenen Oxyde.

Der angestellte Versuch zeigte aber, daß aus dem von Rupe hergestellten Hydropinol beim Behandeln mit Bromwasserstoff und darauf folgender Umsetzung mit Natronlauge Baeyers d-Glykol zurückgebildet wurde (I), während bei dem entsprechenden Oxyd aus Bihydropinolhydrat ein neues Dioxyterpan vom Schmp. 105—106° entstand (II):

Trans-Form (I)

Baeyers d-Glykol → Oxyd (Hydropinol) → Baeyers d-Glykol
Schmp. 112—113° Schmp. 112—113°

Cis-Form (II)

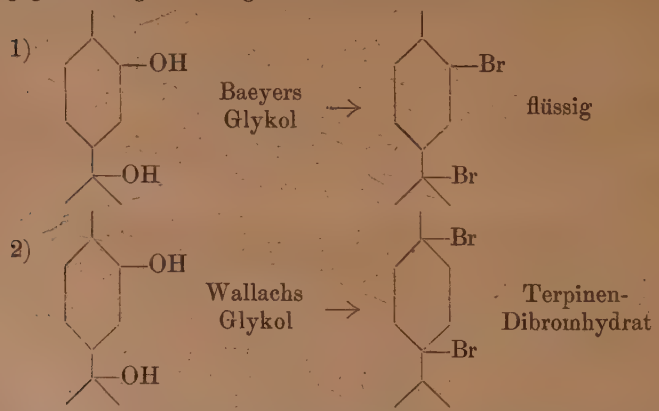
Bihydropinolhydrat → Oxyd → Glykol
Schmp. 139° Schmp. 105—106°

Hier fragen wir uns nun: haben wir es mit einem Übergang der Cis-Form in die Trans-Form zu tun oder weist das neugebildete Glykol ebenso wie das Bihydropinolhydrat eine Cis-Modifikation auf? Das letztere ist wahrscheinlicher; denn sonst wäre

nicht einzusehen, weshalb beim Glykol aus Rupes Hydropinol (I) nicht auch ein Übergang in die andere Form, also aus der Trans-Form in die Cis-Form stattfindet.

Es sei hier vorerst eingeschaltet, daß bei der Reduktion des i-Pinolhydrats nach Paal nicht nur Bihydropinolhydrat, sondern daneben noch Tetrahydrocarveol und ein isomeres Glykol vom Schmp. 104—106° entsteht, das ein ganz anderes physikalisches Verhalten als das erstere zeigt und sich der Gruppe mit Trans-Modifikation nähert. Es lag nun nahe, dieses Glykol mit obigem aus dem Oxyd erhaltenen zu vergleichen, da der Schmelzpunkt beider annähernd gleich ist und beide auch in derselben Reihe entstanden sind. Es zeigte sich aber, daß sie keineswegs Identität besitzen, denn eine Mischprobe ergab eine bedeutende Schmelzpunktsdepression.

Bis auf die Beobachtung über die Entstehung dieses neuen Glykols war die Übereinstimmung der beiden Reihen eine gute. Aber in noch einem Punkte verhielten sich die Produkte des Bihydropinolhydrats abweichend. Während nämlich aus Baeyers Glykol beim Behandeln mit Bromwasserstoffeisessig das normale Bromid (1) entstand, das in diesem Falle flüssig war, resultierte aus Bihydropinolhydrat wie auch aus Bihydrosobrerol Terpinen-dibromhydrat (2). Die entsprechenden Chlorhydrate waren dagegen flüssig und zeigten keinen Unterschied.



Hier hatte also eine vollkommene Umlagerung im Molekül stattgefunden. Anfangs mußte man allerdings dem Gedanken

Spielraum lassen, daß es sich hier vielleicht gar nicht um eine Umlagerung handle, sondern daß man tatsächlich dem Bihydropinolhydrat eine andere Konstitution zuschreiben müsse, wobei in diesem Falle dann die Hydroxylgruppen in 1,4-Stellung sich befinden müßten. Dagegen sprachen nun aber die in Obigem beschriebenen Versuche, die eine 2,8-Stellung der OH-Gruppen erwiesen haben, und ferner die Tatsache, daß bei einem 1,4-Dioxyterpan (Terpinenterpin) keine optische Aktivität möglich wäre, da hier keine asymmetrischen C-Atome vorhanden sind. Es wurde auch die 1,8-Stellung erwogen, da es ja dann möglich wäre, daß bei der Umlagerung die in der Seitenkette befindliche OH-Gruppe ihren Platz wechselt, was sehr wohl denkbar ist. Aber wenn wir im Glykol ein Hydroxyl in 1-Stellung haben, was in diesen beiden skizzierten Fällen berücksichtigt werden muß, dann müßte auch wiederum eine Wanderung der 1-ständigen OH-Gruppe nach 2 möglich sein, damit der Übergang in Carvenon und Dihydrocarvon sich erklären läßt. Eine derartige Wanderung von 1 nach 2 ist aber bisher noch niemals beobachtet worden, sodaß diese Annahme vorläufig abgelehnt werden muß.

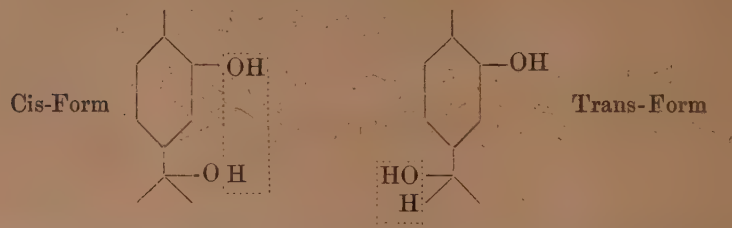
Bevor wir nun zu weiteren Folgerungen aus dem soeben skizzierten Tatsachenmaterial schreiten, sei erst eine Tabelle gegeben, die auf einer Unterscheidung der beiden Glykolgruppen durch Cis- und Trans-Formen basiert.

Trans-Formen				Cis-Formen	
d-Glykole		l-Glykole			
α-Verbdg.	β-Verbdg.	α-Verbdg.	β-	d-	l-Bihydrosobrerol
112—113°	103—104°	112—113°	?	?	Smp. 157—158°
r-α-Glykol		r-β-Glykol		r-Bihydropinolhydrat	
Smp. 108—109°		?		Smp. 139°	
				i-Glykol Smp. 104—106°	
				} nicht identisch!	
				i-Glykol Smp. 105—106°	

Die noch fehlenden (bisher nicht dargestellten) Körper sind in obiger Tabelle mit einem Fragezeichen versehen; es sind dies d-Bihydrosobrerol und die β-Verbindung aus l-Glykol der Trans-Modifikation. Daß dann aus den beiden optisch entgegengesetzt drehenden β-Verbindungen noch ein neues Glykol entstehen wird, ist sehr wahrscheinlich und findet sein Analogon bei der Racemie des Limonens [1]), wo aus α-d-Anilid und α-l-Anilid ein anderer Körper entsteht als aus β-d-Anilid und β-l-Anilid.

Behalten wir für obiges System die Annahme von Cis- und Trans-Isomerie bei, so wird aus folgenden Gründen den aus der Pinenreihe abgeleiteten Substanzen die Cis-Form, denen der Carvonreihe die Trans-Form zukommen:

Bei der Wasserabspaltung aus den Glykolen mit Oxalsäure zeigte sich, daß Bihydropinolhydrat eher zur Oxydbildung befähigt ist als Baeyers Glykol, denn letzteres gibt dabei wenig Oxyd und dafür mehr Alkohol. Diese Erscheinung wird erklärlich, wenn wir in der auf die Ebene projizierten Molekularkonfiguration uns einmal den Abstand der beiden OH-Gruppen vergegenwärtigen:



Es ist augenscheinlich, daß die Cis-Form eher zur Oxydbildung befähigt sein wird als die Trans-Form, deren Anordnung mehr für die Alkoholbildung prädestiniert ist.

Freilich müssen wir für diesen Fall wieder eine kleine Abweichung von dem sonstigen Verhalten der Substanzen mit Cis- und Trans-Formen konstatieren. Nehmen wir z. B. die Isomerie beim Terpin:

---

1) B. 24, 1562.

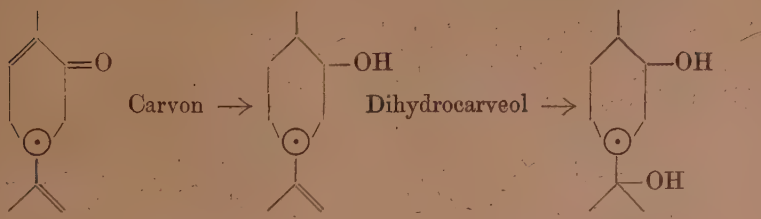
Trans
Smp. 156°

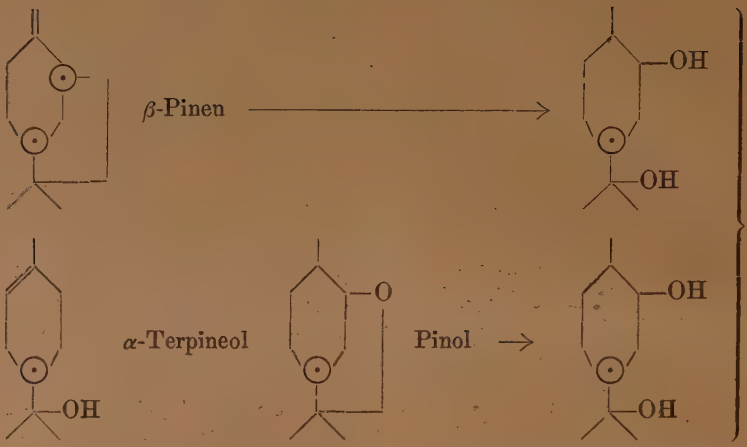
Cis
Smp. 116—117°

Diese beiden Glykole stehen ebenfalls im Verhältnis der Cis- und Trans-Isomerie zueinander, wobei die Trans-Form höher schmilzt als die Cis-Form, eine Tatsache, die in sehr vielen Fällen ebenso bestätigt ist. Bei den 2,8-Dioxyterpanen aber sind wir gezwungen, die tiefschmelzenden Modifikationen als Trans-Formen und die hochschmelzenden als Cis-Formen anzusehen.

So plausibel obiges Schema der 2,8-Dioxyterpane auf den ersten Blick erscheint, können wir uns doch nicht verhehlen, daß die darin gemachten Annahmen recht labiler Natur sind und zu Widersprüchen herausfordern müssen. Es ist daher nötig, dies Thema auch noch von einer anderen Seite zu beleuchten und einmal zu untersuchen, wieviel 2,8-Dioxyterpane denn in beiden Glykolreihen eigentlich theoretisch überhaupt möglich sind.

In der folgenden Tabelle sind die asymmetrischen Kohlenstoffatome der einzelnen Moleküle mit einem Kreis bezeichnet:





Wie wir sehen, haben die auf verschiedenem Wege hergestellten 2,8-Dioxyterpane alle dasselbe asymmetrische C-Atom. Ein Molekül mit einem asymmetrischen C-Atom ist nun imstande, drei optisch verschiedene Formen zu bilden, mehr jedoch nicht. Daher müssen bei einfacher optischer Isomerie aus Carvon, Pinen und α-Terpineol die gleichen drei optisch isomeren Glykole entstehen. Beim Pinen und α-Terpineol ist dies der Fall, nicht aber beim Carvon.

Carvongruppe		Pinengruppe	
d-Glykol	l-Glykol	l-Bihydrosobrerol	d-
112—113°	112—113°	157—158°	?
↘	↙	↘	↙
i-Glykol		i-Bihydropinolhydrat	
108—109°		139°	

Eine Klassifizierung dieser beiden Gruppen ist jedoch noch möglich, wenn wir für die eine Cis-Formen und für die andere Trans-Formen annehmen.

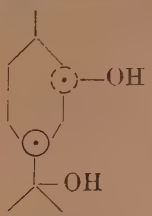
Sehen wir uns die Isomerieerscheinungen nun von dieser Seite genauer an, so müssen wir uns ins Gedächtnis zurückrufen, daß die soeben betrachteten Glykole nicht die einzigen waren, sondern nur als sicher zusammengehörige Paare aus dem zuerst gegebenen System herausgerissen sind. Nun hat aber Rupe ein

zweites r-drehendes Glykol vom Schmp. 103—104° gefunden, das er ebenfalls in die Reihe obiger Glykole stellte. Auf jeden Fall müßte dann das d-Bihydrosobrerol mit einem dieser beiden identisch sein. Die Schmelzpunkte beweisen jedoch das Gegenteil. Das zwingt uns zu einer Entscheidung zwischen folgenden Erwägungen: Entweder wir müssen die Existenz dieses tieferschmelzenden r-drehenden Glykols in Frage ziehen und den Befund Rupes für einen Irrtum erklären (denn tatsächlich ist es bisher nicht geglückt, den entgegengesetzt drehenden Körper zu isolieren) resp. diesem Glykol (103—104°) eine andere Konstitution zuschreiben, oder aber wir müssen für diese Gruppe von Glykolen Cis- und Trans-Isomerie annehmen, dann aber auch diese Isomeriemöglichkeit zur Unterscheidung zwischen der vom Pinen abgeleiteten Gruppe und der vom Carvon abgeleiteten fallen lassen.

Schalten wir, bevor wir eine Entscheidung über die aufgeworfene Frage treffen, jedoch erst die vom Pinen abgeleitete Glykolgruppe ein. Es wurde oben bewiesen, daß die 2,8-Pinolhydratformel nur das Auftreten von drei optisch Isomeren zuläßt. Tatsächlich haben wir aber bereits deren fünf. Wir sehen uns daher gezwungen, den beiden neuen Glykolen eine andere Struktur zuzuschreiben, als sie die 2,8-Dioxyterpane besitzen oder wir müssen bei gleicher Konstitution der 5 Glykole zur Klärung dieser Erscheinung. dem Bihydropinolhydrat eine Formel geben, die obigen Verhältnissen Rechnung trägt, d. h. eine Strukturformel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die beide von vornherein im Ausgangsmaterial enthalten sein müssen, nicht aber erst im Laufe der Versuche asymmetrisch geworden sind [1]).

Greifen wir nun aber wieder auf die im ersten Abschnitt

1) Denn ein solches ⊙ ist bereits im Bihydropinolhydrat vorhanden, kann jedoch keine physikalischen Einflüsse auf das Molekül ausüben:



erörterten Strukturbeweise zurück, so sehen wir uns genötigt, den Bihydropinolhydraten vorläufig ihre 2,8-Glykolstruktur zu belassen und vorerst bei den beiden neu entstandenen Glykolen mit der Möglichkeit eines anderen Baues zu rechnen, da für sie noch kein Konstitutionsbeweis geliefert worden ist.

Ebenso ist für die tiefschmelzende d-Glykolmodifikation Rupes (Schmp. 103—104°) noch kein genügender Beweis für die 2,8-Stellung der Hydroxylgruppen geliefert, sodaß wir die von Rupe vorgeschlagene Unterscheidung der vom Carvon abgeleiteten Glykole von einander durch Cis- und Trans-Isomerie fallen lassen und dem Glykol vorerst eine andere Konstitutionsmöglichkeit zuschreiben müssen; denn wenn wir bereits in den Glykolen der Carvonreihe Cis- und Trans-Formen hätten, könnten wir diese Isomerie nicht mehr zur Unterscheidung der Carvonreihe von der vom Pinen abgeleiteten Glykolreihe geltend machen.

Wie dem auch sei, wir haben gesehen, daß die Verhältnisse bei den 2,8-Dioxyterpanen noch arg im Unklaren liegen, sodaß wir uns noch kein rechtes Bild der tatsächlichen stereochemischen Beziehungen der Glykole zueinander machen können. Klarheit geschaffen kann erst durch neue Versuchsreihen werden, die sich vor allen Dingen auch auf die Oxyde zu erstrecken haben. Hier wäre vor allem das nach Paal reduzierte Pinol und das aus Dihydrocarveol [1]) darzustellende inaktive Oxyd heranzuziehen, aus denen die entsprechenden Glykole hergestellt werden müßten. Unerläßlich wäre ferner auch die Darstellung von Bihydrosobrerol in größeren Mengen, wobei man die tiefschmelzenden Glykole (nach Analogie beim Bihydropinolhydrat) isolieren müßte.

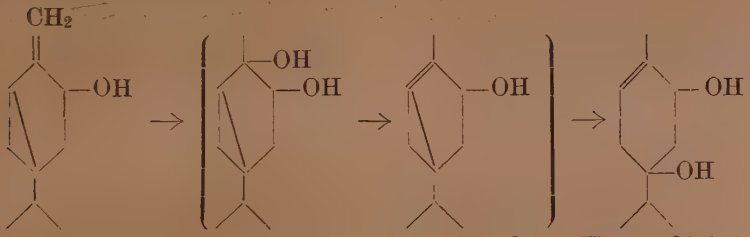
2. Über $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2.

Da die Konstitution der 2,8-Dioxyterpane noch zweifelhaft war und ev. eine gleiche Stellung der Substituenten wie beim 2,4-Glykol in Frage kam, war auf synthetischem Wege ein 2,4-Dioxyterpan hergestellt worden, um, wie schon oben bemerkt wurde, auf sein Verhalten bei der Wasserabspaltung mit den 2,8-Glykolen verglichen zu werden. Trotzdem erstere Annahme sich als unhaltbar erwies und so scheinbar kein Zusammenhang zwischen

1) A. 277, 152. A. 279, 386.

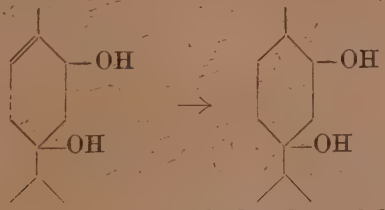
den im vorigen Kapitel behandelten Glykolen und dem 2,4-Dioxyterpan (Bihydrosabinenglykol) bestand, konnten doch im Laufe weiterer Untersuchungen nahe Beziehungen der Verbindung mit obigen Glykolen festgestellt werden, zu denen vor allen Dingen ein Übergang vom Bihydrosabinenglykol zum Bihydropinolhydrat (Schmp. 139°) zu rechnen ist.

Das Sabinol, dieser optisch-aktive Alkohol vom Tanazetontypus, geht, wie Wallach bewiesen hat[1]), beim Schütteln mit Schwefelsäure in ein ungesättigtes Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ über, wobei Inaktivierung stattfindet.



Sabinol Intermediäre Zwischenprod. Unges. Glykol

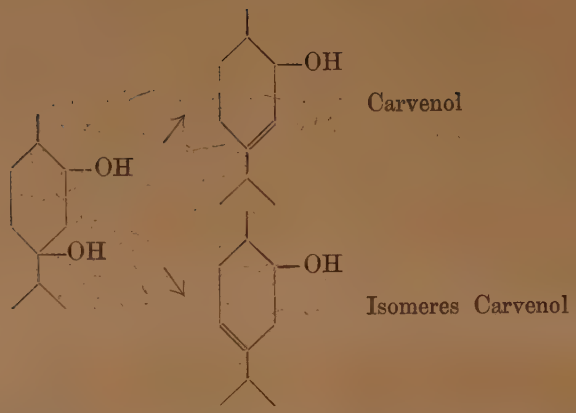
Durch Reduktion nach Paal konnte dann in letzterem die Doppelbindung abgesättigt werden, sodaß ein gesättigtes 2,4-Dioxyterpan entstand:



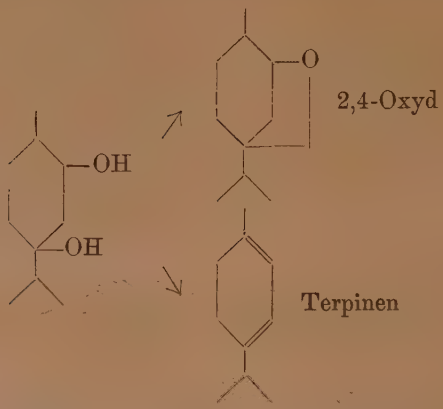
Bihydrosabinenglykol.

Dieses Glykol diente als Ausgangspunkt zur Darstellung eines neuen durch Wasserabspaltung mittels Oxalsäure zu erhaltenden Alkohols. Man hätte mit gutem Grund annehmen müssen, daß beim Abspalten der zum Methyl paraständigen Hydroxylgruppe ein im Ring ungesättigter Alkohol entstünde, der entweder eine Doppelbindung bei Δ^3 oder Δ^4 enthielte:

1) A. 360, 98 ff.



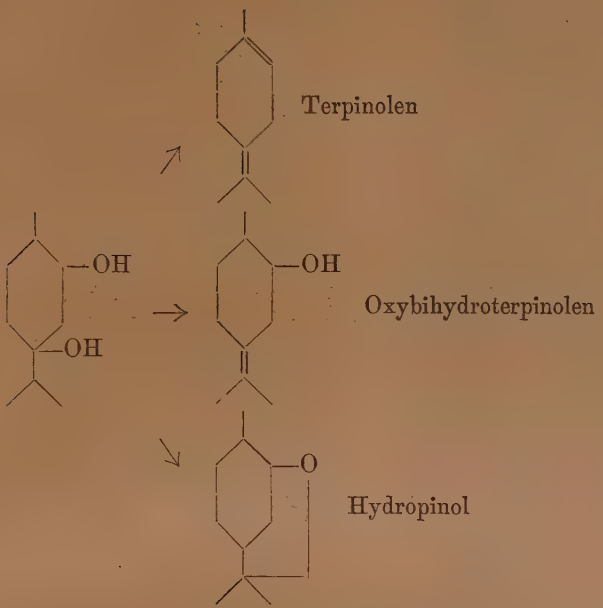
Daß daneben auch Terpinen und 2,4-Oxyd entstehen würde, war anzunehmen:



Theoretisch möglich, wenn auch anfangs weniger wahrscheinlich, war ferner, daß die Wasserabspaltung nicht nach dem Kern hin, sondern nach der Seite der Isopropylgruppe stattfinden konnte.

(Siehe Formeln auf folgender Seite.)

Bei der Ausführung des Versuchs zeigte sich dann, daß zwar in der Hauptsache ein Alkohol entsteht, dieser aber verschiedene, beim Carvenol zu erwartende Reaktionen nicht gibt. Daß Terpinen sich gebildet hatte, wurde durch das Nitrosit nachgewiesen, freilich ist damit nicht erwiesen, daß dieser Kohlenwasserstoff primär entstanden ist; er kann auch sekundär durch Bindungsverschiebung aus primär gebildetem Terpinolen entstanden sein.



Aber auch das zu erhaltende Oxyd verhielt sich anders, als wir der Theorie nach bei einem 2,4-Oxyd annehmen mußten. Denn durch Aufspaltung der Oxydbindung hätte man die Rückbildung von Bihydrosabinenglykol erwarten müssen: Das Oxyd wurde mit Bromwasserstoffeisessig behandelt und das so entstandene Bromid mit Natronlauge umgesetzt. Es entstand aber kein 2,4-Glykol, sondern Bihydropinolhydrat.

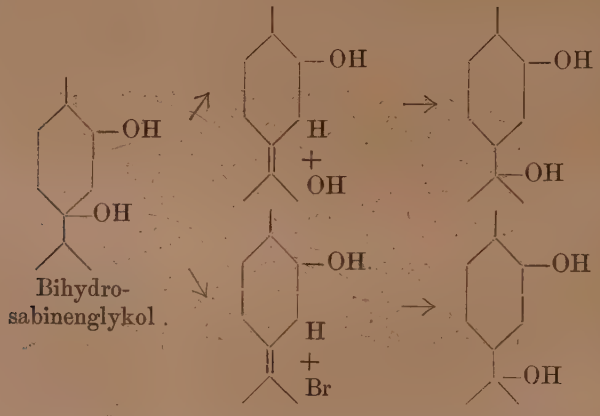
Auf Grund der obigen Untersuchungen (Abschn. 1) müssen wir für das Bihydropinolhydrat eine 2,8-Stellung der beiden OH-Gruppen annehmen. Diese Tatsache zwingt dann freilich noch nicht zu der Annahme, daß auch das Oxyd aus 2,4-Glykol 2,8-Stellung der Sauerstoffbrücke besitzt (denn man kann auch annehmen, daß erst 2,4-Oxyd entsteht, und dieses beim Behandeln mit Bromwasserstoff sich in die 2,8-Stellung umlagert), macht sie jedoch sehr wahrscheinlich.

Daß die Hydroxylgruppe im Alkohol sekundär ist und zum Methyl orthoständig, konnte erstens durch Oxydation mit Chromsäure bewiesen werden, wobei Carvenon erhalten wurde, und zwei-

tens durch Reduktion nach Paal, wobei Tetrahydrocarveol entstand, das mit Chromsäure in Tetrahydrocarvon überging.

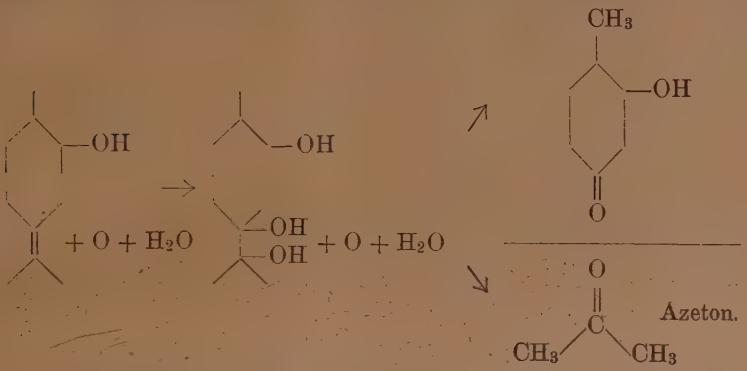
Wie schon bei den 2,8-Glykolen gezeigt wurde, kann der Nachweis von Carvenon nur Aufschluß geben über die Stellung der Hydroxylgruppe, nicht aber über die Lage der Doppelbindung. Beim Dihydrocarveol verschiebt sich die Doppelbindung leicht aus der Seitenkette in den Kern, und es entsteht Carvenon. Es war anzunehmen, daß auch beim obigen Alkohol im Falle einer semizyklischen Bindung diese unter dem Einfluß von Säuren in den Ring wandern würde.

Die endgültige Klärung der Konstitution des Alkohols brachte erst seine Verwandlung in ein 2,8-Dioxyterpan. Und zwar konnte erstens durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure und zweitens durch Behandeln mit Bromwasserstoffeisessig und Natronlauge das bei 108 bis 109° schmelzende i-Glykol dargestellt werden. Bei einem Δ^3 ungesättigten Alkohol hätte man stets ein 2,4-Glykol erwarten müssen. Hier finden wir nun plötzlich das Auftreten eines 2,8-Glykols, dessen Entstehen nur so vor sich gegangen sein kann:



Sollte man es dabei nur mit gelegentlichen Umlagerungen zu tun haben und die zuerst angenommene Formel für den Alkohol beibehalten oder sollte man von vornherein aus Bihydropinolhydrat eine Wasserabspaltung im semizyklischen Sinne annehmen? Darüber gab dann eine Oxydation des Alkohols mit Permanganat endgültigen Aufschluß. Es war zu erwarten, daß bei einer semi-

zyklischen Doppelbindung zwischen Ring und Isopropylgruppe durch Sprengung der Bindung Azeton entstehen würde:



Die Reaktion verlief glatt im obigen Sinne, und das Azeton wurde mit Hilfe seines Phenylsemikarbazons identifiziert. Das nebenbei entstehende Oxymethylzyklohexanon wurde nicht isoliert. — Wir haben daher im obigen Alkohol unzweifelhaft eine doppelte semizyklische Bindung und müssen ihn als ein Isomeres des γ-Terpineols, als 2-Oxybihydroterpinolen ansehen.

Freilich, in einem Punkte verhält sich der Alkohol nicht so, wie zu erwarten gewesen wäre; bei der Molekularrefraktion nämlich. Körper mit semizyklischer Doppelbindung überschreiten, wie Wallach zeigte, im allgemeinen den berechneten Wert der Molekularrefraktion, d. h. sie geben eine mehr oder minder große Exaltation. In diesem Falle beträgt sie nur + 0,11.

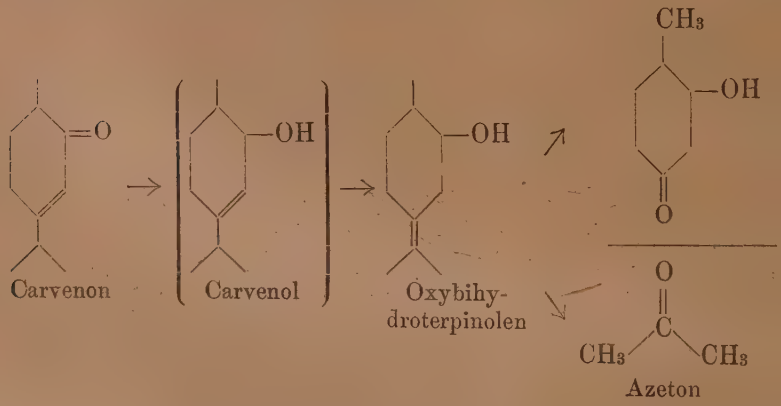
Gefunden	M = 47,27
Berechnet	M = 47,16
Differenz	= + 0,11

Der Grund für diese geringe Exaltation könnte vielleicht in folgender Beobachtung zu finden sein: Wie sich durch den Geruch schon feststellen läßt, der bei der Oxydation mit Permanganat noch deutlicher hervortritt, läßt sich der Alkohol nicht frei von Oxyd herstellen. Da dieses Oxyd nun keine Doppelbindung besitzt, sein berechneter Wert für M also auch kleiner ist (ber. für Oxyd $C_{10}H_{18}O$ < M = 45,62 nach den neuen Werten von Eisenlohr), wird diese Differenz teilweise die Exaltation kompensieren und den normalen Wert hervorrufen.

3. Zu den Versuchen mit Carvenon.

Daß es bisher noch nicht gelungen ist, den zum Carvon gehörigen Alkohol, das Carveol, herzustellen, ist bekannt. Aber auch der zum Carvenon gehörige, das Carvenol, ist bis jetzt noch auf keinem Wege zu erhalten gewesen.

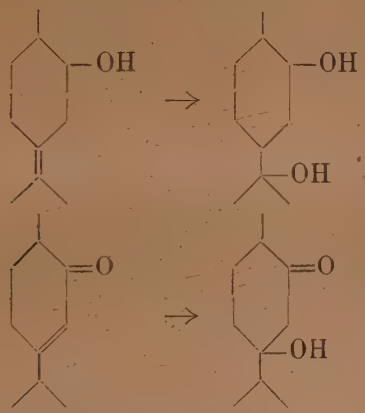
Es zeigte sich, daß bei der Reduktion des Carvenons mit Natrium in ätherischer Lösung über konz. Pottaschelösung ein scheinbar einheitlicher Alkohol resultierte, den man bei normalem Verlauf der Reaktion für Carvenol ansprechen mußte. Die Analyse des Körpers erwies aber, daß die Hauptmenge aus Tetrahydrocarveol bestand. Ein Versuch, durch Behandeln mit Bromwasserstoffeisessig und darauf folgendem Umsetzen des Bromatoms mit Natronlauge zum 2,4-Glykol zu kommen, mißlang infolgedessen. Jedoch wurde eine weitere interessante Beobachtung gemacht, nämlich beim Oxydieren des Alkohols mit Permanganat: Es gelang, Azeton abzuspalten und mittels des Phenylsemikarbazons nachzuweisen. Wie schon oben beim Oxybihydroterpinolen klargestellt wurde, kann diese Reaktion bei vorsichtigem Arbeiten nur eintreten, wenn im Molekül die Isopropylgruppe mittels Doppelbindung an den Ring geknüpft ist:



Es muß bei der Reduktion des Carvenons also jedenfalls auch Carvenol intermediär entstanden sein, das sich dann wahrscheinlich sofort in das $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2 umgelagert hat.

Es ist nun ferner durch Versuche erwiesen, daß Carvenon

sich des öfteren nicht wie ein Keton, sondern wie ein Alkohol verhält [1]). Sieht man vor der Hand von den Erscheinungen der Tautomerie ab, so könnte man auf den Gedanken kommen, daß obiges Oxybihydroterpinolen stets im Carvenon enthalten wäre. (Damit wäre z. B. die schwere Oximierbarkeit des Carvenons zu erklären.) Folgender Versuch beweist jedoch, daß dies nicht der Fall sein kann: Carvenon wurde längere Zeit mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, sodaß, wenn Oxybihydroterpinolen enthalten wäre, ein 2,8-Glykol [2]) hätte entstehen müssen. Als Hauptprodukt war ein Oxyketon aus Carvenon zu erwarten gewesen:



Keiner der beiden Körper wurde erhalten, sodaß damit erwiesen ist, daß, erstens im Carvenon kein Oxybihydroterpinolen enthalten ist und zweitens, daß an Carvenon sich nicht die Elemente des Wassers anlagern lassen.

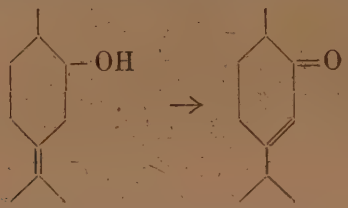
Durch obigen Reduktionsversuch mit Carvenon wird nun auch das Verhalten des Bihydrosabinenglykols bei der Wasserabspaltung klar. Da wir uns das Oxybihydroterpinolen nur durch Umlagerung aus Carvenol entstanden denken können, so ist es wahrscheinlich, daß auch beim Bihydrosabinenglykol zuerst Carvenol entstanden ist, dieses sich aber sofort in den Alkohol mit semizyklischer Doppelbindung umgelagert hat:

---

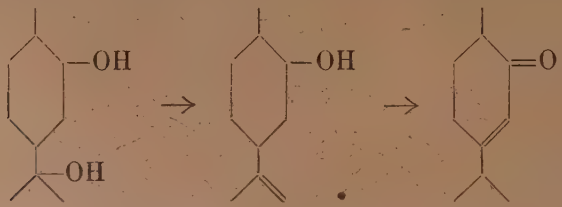
1) Wallach A. 277, 129; Brühl B. 32, 1234.
2) S. Seite 57 dieser Abhandlung.

2,4-Glykol — intermediär — Oxybihydroterpinolen

Wir haben nun ferner konstatiert, daß auch eine Verschiebung der Doppelbindung von $\Delta^{4(8)}$ nach Δ^{3} sehr leicht möglich ist:



haben also im obigen Falle diese Reaktion umgekehrt. Wir haben außerdem gesehen, daß noch weiter vom Ring entfernte Doppelbindungen ebenfalls in den Ring wandern können (Abschn. 1):



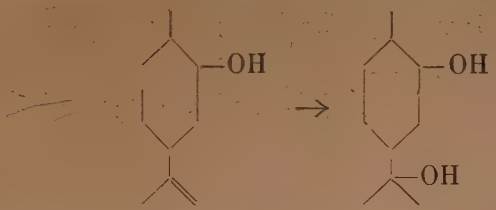
Bei allen diesen Versuchen hatten wir einen Substituenten in Orthostellung zur Methylgruppe. Es scheint nun, daß der größte Teil der im Molekül freien energetischen Kräfte zur Bindung dieses orthoständigen Substituenten verbraucht ist, sodaß dadurch eine gewisse Labilität der Doppelbindung bewirkt wird. Das heißt, zur Bindung dieser Gruppe war ein gewisser Affinitätsüberschuß nötig [1]), der nur dadurch herbeigeschafft werden konnte, daß die Festigkeit anderer Bindungen geschwächt wurde und so das Oszillieren der Doppelbindung erklärlich wird.

1) Obermüller, Die orientierenden Einflüsse. . . . S. 37 ff. 1909.

B. Experimenteller Teil.

I. Versuche mit dem Glykol von Baeyer.

1. Herstellung des Glykols nach dem Verfahren von Wallach.



Aus d-Carvon wurde durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung l-Bihydrocarveol [1]) hergestellt. Das mit Wasserdampf abgeblasene Produkt wurde nach dem Ablassen des Wassers aus dem Scheidetrichter ohne weitere Reinigung mit 5 %iger Schwefelsäure (auf 1 l Säure — 20 g Substanz) 10 Tage lang geschüttelt. Alsdann wurde die Säure mit fester Soda neutralisiert, das unveränderte Öl mit Wasserdampf abgeblasen und das Glykol durch 20 maliges Auschloroformieren mit 200 ccm Chloroform gewonnen. Zur Reinigung wurde die noch warme, nicht erstarrte Substanz in einem Eikolben bei 15 mm Druck und 150—151° destilliert und dann durch Animpfen zum Erstarren gebracht. Zur vollständigen Reinigung kann man die Substanz aus Methylalkohol umkristallisieren.

Aus je 100 g d-Carvon konnten durchschnittlich 42 g Glykol gewonnen werden.

Das Glykol von Baeyer und Henrich wurde nach den Angaben Henrichs [2]) hergestellt. Es wurde mit Ligroin gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Bei einer Mischprobe dieses Körpers mit obigem Glykol wurde keine Depression beobachtet,

1) A. 275, 110. B. 24, 3990.
2) B. 28, 1589.

sodaß die Identität beider Körper erwiesen ist. Henrich gab an, daß beim Erhitzen seines Glykols mit Schwefelsäure ein nach Dihydrocarveol riechendes Öl sich bildet. Ein in dieser Richtung vorgenommener Versuch ergab ein Öl, das wie Hydropinol roch, sodaß auch in diesem Punkte die Übereinstimmung der beiden Glykole bewiesen ist.

2. Dihalogenide aus Baeyers Glykol.

A. Bromhydrat.

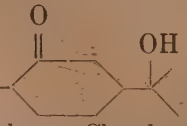
1 g Glykol wurde mit konzentrierter Bromwasserstoffeisessiglösung im Überschuß versetzt. Die Kristalle lösten sich langsam, ein Zeichen, daß die Reaktion vor sich ging. Nach eintägigem Stehen der Lösung wurde sie auf Eis gegossen. Es konnten dabei keine festen Kristalle erhalten werden, sondern es resultierte ein farbloses Öl, das im Vakuum annähernd bei 135—140° (?) sott.

B. Chlorhydrat.

1 g Glykol wurde mit einem Überschuß von Chlorwasserstoffeisessiglösung versetzt und weiter wie oben verfahren. Auch hier konnte kein kristallisierter Körper isoliert werden.

3. Oxydation von Baeyers Glykol.

1 g Glykol wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und 0,4 g Chromtrioxyd (man kann ruhig 0,6 g nehmen, da die Oxydation des Alkohols nicht sehr glatt verläuft) gelöst in möglichst wenig Wasser hinzugegeben. Die Reaktion ging sofort unter Wärmeentwicklung vor sich. Nach kurzem Erwärmen auf dem Drahtnetz trat die gewünschte smaragdgrüne Färbung ein, worauf abgekühlt und mit fester Soda neutralisiert wurde. Nach dem Ausäthern und Abdampfen des Äthers blieb ein dickes Öl zurück, das bei normalem Verlauf der Reaktion hauptsächlich aus dem



Oxyketon bestehen muß.

Zur näheren Charakterisierung dieses Körpers wurden die ungesättigten Bestandteile des Öls mit 1 %iger Permanganatlösung

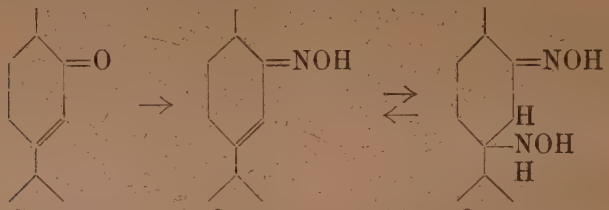
fortoxydiert, bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung. Nach dem Ausäthern und längerem Verweilen im Exsikkator traten dann Kristalle auf, die Hauptmenge blieb aber flüssig. Eine Destillation im Vakuum war auch nicht nutzbringend, denn hierbei spaltete sich Wasser ab. Die oben beobachteten Kristalle erwiesen sich später als Ausgangsmaterial vom Schmp. 112—113°, sodaß das Oxyketon tatsächlich flüssig zu sein scheint. Es wurde daraus das *Semikarbazon* hergestellt. Der so erhaltene Körper war nicht einheitlich, vielmehr hatten sich verschiedene Isomere neben einander gebildet. Durch fraktionierte Kristallisation gelang es, aus den mittleren Fraktionen einen Körper zu isolieren, der den erwarteten Schmelzpunkt annähernd zeigte. Schmp. 139—141°, während das Semikarbazon des Oxyketons aus dem Bihydropinolhydrat bei 137—139,5° schmolz. Ein Gemisch beider Substanzen ließ keine Schmelzpunktsdepression erkennen, sodaß man sie als identisch ansprechen muß.

Ferner wurde das *Oxim* hergestellt. 3 g Oxyketon wurden mit 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,8 g Natriumbikarbonat versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dann blieb die Flüssigkeit 12 Stunden stehen und wurde auf Eis gegossen. Das anfangs ölige Oxim erstarrte im Laufe weniger Stunden, wurde auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute war gering, und es konnte kein rein schmelzendes Produkt isoliert werden, zumal das Oxim sehr schlecht kristallisiert. Der Schmp. lag undeutlich einmal bei ca. 95°, dann nach dem Reinigen mit Schwefelsäure bei 117—120°.

Carvenon aus dem Oxyketon.

Um das ungesättigte Keton zu erhalten, wurde das Oxyketon mit verd. Schwefelsäure einige Minuten lang erhitzt. Das entstandene Keton wurde mit Wasserdampf destilliert und mit je 1 g Natriumazetat und Semikarbazidchlorhydrat versetzt. Eine geringe Menge Methylalkohol beförderte die Abscheidung des entstehenden *Semikarbazons*. Letzteres wurde abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus reinem Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 200—202°. Es liegt also augenscheinlich Carvenonsemikarbazon vor. Mit reinem Carvenonsemikarbazon wurde keine Schmelz-

punktsdepression erhalten. *Oxim.* 3 g Glykol wurden in obiges als Carvenon anzusprechendes Keton verwandelt und dieses (1,4 g) mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,7 g metallischem Natrium versetzt. Nach 10 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und darauf folgendem Abdampfen des Alkohols wurde die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Nach eintägigem Stehen hatten sich Kristalle gebildet, die abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute war nur sehr gering, sodaß der Schmp. nur annähernd bestimmt werden konnte (157—165°). Es ist anzunehmen, daß es sich hier um das schon von Wallach [1]) beobachtete *Oxaminoxim* (Schmp. 162°) handelt, das beim Überschuß vom Hydroxylamin entsteht und sich beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in das Oxim überführen läßt. Das beim Aufgießen auf Eis erhaltene flüssige Oxim wurde mit diesen Kristallen wieder vereinigt und nach Wallachs Angaben daraus das Oxim erhalten. Schmp. 85—86°.



Carvenon Oxim Oxaminoxim.

4. Wasserabspaltung aus dem Glykol.

Es war anzunehmen, daß die Wasserabspaltung nicht in einer Richtung gehen, sondern daß wahrscheinlich Oxyd, Kohlenwasserstoff und Alkohol neben einander entstehen würden. Für das Oxyd war bei einer 2,8-Konstitution des Glykols die Bildung von Hydropinol ohne weiteres vorauszusehen. Für den Alkohol kam Dihydrocarvenon oder Oxybihydroterpinolen in Betracht und für den Kohlenwasserstoff Dipenten oder Terpinolen. Da die Wasserabspaltung mit Hilfe von Säuren vorgenommen wurde und Terpinolen leicht mit diesen in Terpinen übergeht, war es wahrscheinlich, daß man nur das letztere in die Hand bekommen würde.

1) A. 277, 125 ff.

Rupe hatte, weil er hauptsächlich das Oxyd zu erhalten wünschte, zur Wasserabspaltung wenig verd. Schwefelsäure verwandt. Bedeutend gelinder wirkt Oxalsäure. Der Versuch wurde auf folgende Weise angestellt:

5 g Glykol und 5 g Oxalsäure wurden mit ca. 75 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein farbloses Öl abschied, das mit Wasserdampf abgeblasen wurde und deutlich nach Oxyd und Alkohol roch. Es wurde abgehoben und einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen (17 mm Druck).

Fraktion 1) 60— 90° . . . . . K. W. und Oxyd
2) 90—104° . . . . . Übergang
3) 104—108° . . . . . Hauptmenge.

Bei normalem Druck liegt der Siedepunkt bei 213—223°.

Untersuchung von Fraktion 1).

a. Oxyd.

Das Oxyd als solches war von Rupe in größerer Menge hergestellt und beschrieben worden[1]). Da es optisch aktiv war, konnte für die Lage der Oxydbindung nur die 1,8- resp. 2,8-Stellung in Frage kommen. Lag nun 1,8-Cineol vor, so mußte durch Behandeln mit Bromwasserstoff ein festes Dibromhydrat daraus erhalten werden können:

Eine kleine Menge Oxyd wurde in Ligroin gelöst und unter starker Abkühlung trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Es schieden sich keine Kristalle ab, sodaß die Anwesenheit von 1,8-Cineol ausgeschlossen ist. Somit bliebe für das Oxyd nur die von Rupe angenommene 2,8-Bindung übrig.

b. Kohlenwasserstoff.

Fraktion 1) wurde nochmals mit Wasserdampf destilliert und hierbei nur die ersten übergehenden Tropfen aufgefangen, die den leicht flüchtigen Kohlenwasserstoff enthalten mußten. Nach dem Abheben des Öls wurde das Nitrosit angesetzt und 24 Std. unter Eiskühlung belassen. Wegen der geringen Substanzmenge konnten keine festen Bestandteile erhalten werden. Es wurden nur ölige

1) B. 38, 1723.

beobachtet. Nur die eintretende Grünfärbung ließ auf die wahrscheinliche Anwesenheit von Terpinen schließen.

c. Untersuchung von Fraktion 3). (Siedepunkt 104—108°, 17 mm.)

Wenn sich im Baeyerschen Glykol eine Hydroxylgruppe in 8-Stellung befand, so konnten, wenn die Hydroxylgruppe mit einem benachbarten Wasserstoffatom als Wasser aus dem Molekül austrat, in erster Linie nur zwei isomere Alkohole entstehen: Dihydrocarveol und Oxybihydroterpinolen. Um festzustellen, welchen von beiden wir hier in Fraktion 104—108 isoliert hatten, wurde er mit Chromsäure zu dem entsprechenden Keton oxydiert:

1,6 g des fraglichen Alkohols wurden mit 3 ccm Eisessig gemischt, 0,7 g Chromtrioxyd, gelöst in möglichst wenig Wasser, hinzugefügt und die Flüssigkeit 2 Min. auf freier Flamme erhitzt. Darauf wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, die übergegangene Essigsäure neutralisiert und das aufschwimmende Öl ausgeäthert. Von dem so erhaltenen Keton wurde das Semikarbazon hergestellt. Es zeigte sich hier wie des öfteren bei Semikarbazonen ein Gemisch zweier verschieden hoch schmelzender Körper. Der höher schmelzende wurde isoliert und zeigte den Schmp. 194—196° unter vorherigem Erweichen. Da dieser Schmp. nahe dem des Carvenonsemikarbazons liegt (200—202°), wurde eine Mischprobe mit diesem vorgenommen, die jedoch eine bedeutende Depression ergab, sodaß Carvenon keineswegs vorhanden ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich hier um *Dihydrocarvon* handelte, rückte dadurch näher. Eine Mischprobe des Semikarbazons mit D, d-Dihydrokarvonsemikarbazon (Schmp. 194—196°) ließ keine Schmelzpunktserniedrigung erkennen, sodaß es sich hier nur um l-Dihydrokarvon handeln kann. Bei der Wasserabspaltung aus Baeyers Glykol entsteht also l-Dihydrocarveol.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Semikarbazone des Dihydrocarvons einer näheren Untersuchung unterworfen: Käufliches Dihydrocarvon (l-drehend) lieferte ein Semikarbazon, dessen Schmp. sehr undeutlich war und nicht über 187—188°

hinausgebracht werden konnte. Es ist anzunehmen, daß dieses der von Semmler[1]) beschriebene Körper ist.

Wurde das l-Dihydrocarvon aber aus d-Carvon frisch hergestellt und daraus das Semikarbazon gemacht, so konnte der Schmp. durch Umkristallisieren aus Essigester, gemischt mit der gleichen Menge Methylalkohol, bis auf 194—196° gebracht werden. Dieses Semikarbazon war dann r-drehend und mußte nach der klaren und übersichtlichen Bezeichnungsweise Wallachs D, d-Dihydrocarvonsemikarbazon genannt werden.

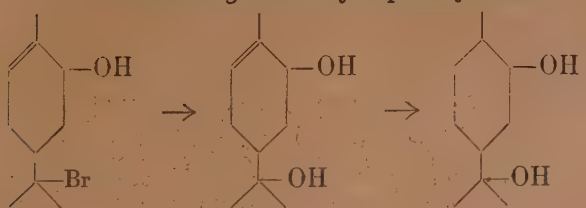
Gleichfalls wurde aus l-Carvon das L, d-Dihydrocarvon durch Reduktion mit Essigsäure und Zink und darauf folgender fraktionierter Destillation hergestellt. Das Semikarbazon drehte wieder in umgekehrter Richtung als das Ausgangsketon und schmolz auch bei 194—196° unter vorherigem Erweichen. Schließlich konnte der Racemkörper durch Mischen gleicher Teile von D, d- und L, l-Semikarbazon und Lösen in Äther, kristallisiert erhalten werden. Der Schmp. lag bei 165—166°.

d-Carvon	l-Carvon
D, l-Dihydrocarvon	L, d-Dihydrocarvon
D, d- „ -semikarbazon 194—196°	L, l- „ -semikarbazon 194—196°

r-
Dihydrocarvonsemikarbazon
165—166°

II. Versuche mit reduziertem Pinolhydrat.

1. Herstellung des Bihydropinolhydrats.



Pinolbromhydrat — Pinolhydrat — 2,8-Menthandiol

1) Semmler, Äther. Öle. Bd. III, 636.

a. Pinolhydrat[1]).

Pinol wurde nach der Vorschrift Wallachs[2]) durch Behandeln von Terpineoldibromid mit Natriumalkoholat und darauf folgender Wasserdampfdestillation hergestellt. Der bei der Destillation zuerst übergehende Äthylalkohol wird in einem Kolben mit Linnemannschem Aufsatz abdestilliert, wobei das bei der Wasserdampfdestillation mit übergegangene Pinol nebst etwas Wasser im Kolben zurückbleibt. Man erhält durchschnittlich aus 200 g α-Terpineol 120 g Pinol.

Auf 50 g Pinol kamen dann 55 g einer höchstkonzentrierten Bromwasserstoffeisessiglösung, die langsam in der Kälte zugetropft wurden. Man erhielt so nach darauffolgendem 12 stündigem Stehen der Lösung bei Eiskühlung gute Ausbeuten. Das Reaktionsprodukt wurde auf Wasser gegossen, mehrfach durchgeschüttelt und das Wasser abgelassen. Unter Kühlung (Eintragen von Eisstückchen) wurde dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt, stark geschüttelt und die entstandenen Kristalle nach ca. 3 Std. abgesaugt. Durch Ausäthern des Filtrats lassen sich noch kleine Mengen Hydrat gewinnen, ebenso ist es lohnend, den Rückstand von der Wasserdampfdestillation des Pinols mehrfach auszuchloroformieren, da sich auch hierin Pinolhydrat findet.

Aus 50 g Pinol wurden durchschnittlich 22 g Hydrat erhalten. Nach dem Abpressen auf Ton wird die Substanz mit Ligroin gewaschen, in welchem sich das anhaftende Cymol und harzige Bestandteile lösen; um das Hydrat nach Paal reduzieren zu können, muß es sehr gut umkristallisiert werden. Es genügt nicht, daß es allein den richtigen Schmp. besitzt, sondern es muß auch vollständig frei von anhaftendem Cymol sein (Waschen mit Ligroin), das in ganz geringer Menge vorhanden, den Schmp. nicht herabdrückt, wohl aber die zu reduzierende Lösung vergiftet. Da bei warmem Umkristallisieren sich das Hydrat stets in geringer Menge zu Pinol zersetzt, muß man mit kalten Lösungsmitteln arbeiten. Die Substanz wird in Methylalkohol gelöst und die gleiche Menge Wasser hinzugegeben. Die sich langsam bildenden Kri-

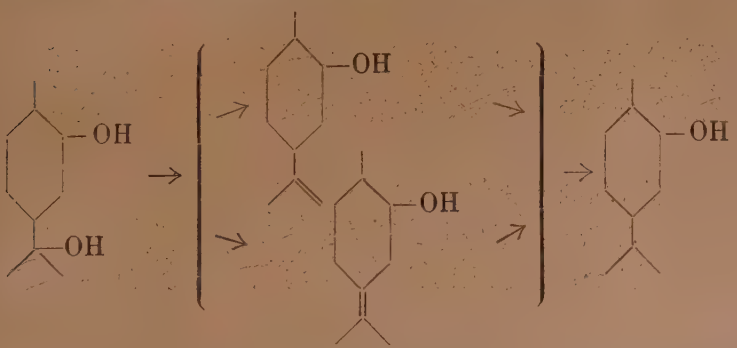
1) A. 291, 352. A. 259, 313.
2) A. 277, 115.

stalle werden nochmals auf die gleiche Weise umkristallisiert und zeigen dann den richtigen Schmp. 131°. Um äußerste Reinheit zu erzielen, kann man noch aus Essigester umkristallisieren, dem man die gleiche Menge Ligroin zufügt. Bei langsamem Verdunsten des Esters scheiden sich dann rein weiße Kristalle ab.

b. Reduziertes Pinolhydrat (Schmp. 139°)[1]).

Das so gereinigte Material wurde in eine Paalsche Ente gespült, nachdem es vorher in Methylalkohol gelöst worden war. Die Reduktion geht nach dem Einfüllen von 0,1 g kolloidalem Palladium (gelöst in wenig Wasser) ziemlich lebhaft vor sich, läßt jedoch in einiger Zeit nach und kommt zum Stillstand, ohne daß die Substanz vollständig gesättigt ist. Der Grund hierfür ist in folgendem Vorgang zu suchen:

Aus dem anfangs glatt entstehenden Hydrierungsprodukt wurde durch das Palladium zum Teil Wasser abgespalten. Unterbricht man nämlich die Reaktion, sobald die Wasserstoffaufnahme merklich nachläßt, so kann man einen ungesättigten Alkohol isolieren, der nur durch Abspaltung der OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 8 entstanden sein kann und dementsprechend aus Dihydrocarveol oder Oxybihydroterpinolen bestehen muß[2]):



Denn es gelingt, die Reduktion durch öftere Zugabe von

1) A. 381, 61.

2) Die Wahrscheinlichkeit für Dihydrocarveol ist größer als für Oxybihydroterpinolen, denn ersterer Alkohol wurde auch, wie später gezeigt wird, durch Wasserabspaltung mit Oxalsäure erhalten.

neuem Palladium (alle 6 Std.) schließlich bis zur vollständigen Sättigung aller entstehenden Produkte durchzuführen, wobei dann auch obiger Alkohol zu Tetrahydrocarveol reduziert wird.

Die Ente wird darauf in einen Rundkolben entleert, dieser mit einem absteigenden Schlangenkühler verbunden und der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert. Das Erhitzen geschieht durch warmes Wasser, jedoch ist es empfehlenswert, die Temperatur nicht allzuhoch zu steigern, damit das Bihydropinolhydrat sich sofort kristallinisch abscheiden kann. Nebenbei bleibt Wasser und ein dickes Öl im Kolben zurück. Die Kristalle werden abgepreßt und aus warmem, verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 139°.

Daß das abgesaugte dicke Öl der Hauptsache nach tatsächlich aus Tetrahydrocarveol bestand, ließ sich leicht zeigen: 1,2 g des gereinigten Öls (das gegen Permanganat beständig war) wurden mit 5 ccm Eisessig gemischt und langsam eine Lösung von 0,75 g Chromtrioxyd in wenig Wasser hinzugefügt. Das daraus gewonnene Keton (Carvomenthon) wurde in das Semikarbazon verwandelt, dessen Schmp. annähernd bei 174° lag (nur kleine Ausbeute). Eine Mischprobe mit reinem Carvomenthonsemikarbazon (Schmp. 174°) zeigte keine Schmelzpunktsdepression, womit die 2-Stellung der OH-Gruppe in dem Alkohol erwiesen ist.

c. Glykol vom Schmp. 104—106° (isomeres Bihydropinolhydrat).

Ein Teil des bei der Reduktion von i-Pinolhydrat erhaltenen dicken Öls wurde mit etwas Äther gemengt, längere Zeit im Kölbchen stehen gelassen. Nach Verlauf von zwei Monaten hatten sich darin schöne prismatische Kristalle gebildet, die aus Bihydropinolhydrat vom Schmp. 139° bestanden. In der Hoffnung, noch mehr davon gewinnen zu können, wurde das Öl in den Exsikkator gestellt, wo langsam wieder neue Kristallbildung eintrat. Diese Kristalle waren jedoch nicht so gut ausgebildet und zeigten ein ganz anderes physikalisches Verhalten als die vorerwähnten. Ihr Schmp. lag bei 104—106° (aus Benzol, ca. 98—99° aus Methylalkohol). Der ganze Habitus dieses Körpers glich vollständig dem der Baeyerschen Reihe; denn er zeigte ein eben-

falls schlechtes Kristallisationsvermögen und wurde nur beim Animpfen fest. Gegen Permanganat verhielt er sich gesättigt, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure trat Wasserabspaltung ein, die sich am Auftreten einer Trübung und am Oxydgeruch bemerkbar machte. Mit Bromwasserstoffeisessiglösung konnte nach 10-stündigem Stehen kein festes Bromid erhalten werden. Eine Mischprobe mit i-Glykol (Schmp. 108—109°) der Baeyerschen Reihe gab beim Schmelzen eine bedeutende Depression. Eine Analyse gab folgende Resultate:

0,1654 g Substanz gaben 0,1767 g H_2O und 0,4234 g CO_2
ber. für $C_{10}H_{20}O_2$ . . . . 11,70% H und 69,69% C
gef. . . . . 11,94% H und 69,79% C.

Es liegt also augenscheinlich ein Glykol der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ vor. Die Möglichkeit einer einfachen Umlagerung des hochschmelzenden Bihydropinolhydrats (139°) in das tiefschmelzende, wie sie vielleicht durch die Versuchsbedingungen unter Anwendung von Wärme gegeben sein könnten, ist zu verneinen: 1 g Bihydropinolhydrat (Schmp. 139°) wurde 3 Std. lang in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und zeigte noch keine Spur eines tiefer schmelzenden Körpers. Es entstehen also bei der Reduktion des i-Pinolhydrats als Endprodukte 3 Körper: Tetrahydrocarveol, Glykol vom Schmp. 104—106° und Bihydropinolhydrat (Schmp. 139°).

Mit dem letzteren wurden dann die im folgenden beschriebenen Versuche gemacht.

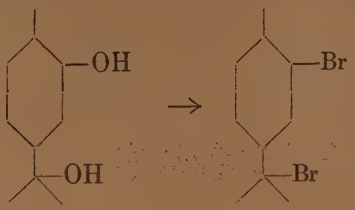
2. Versuche mit reduziertem Pinolhydrat.

Dihalogenide.

a. Hydrobromid. 1 g reduziertes Pinolhydrat wurde mit überschüssigem Bromwasserstoffeisessig versetzt, in dem es sich langsam löste. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich eine Menge kleiner Kristalle abschied. Die Kristalle wurden abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmp. der reinen weißen Substanz lag bei 58°.

Man hätte beim Hydrobromieren des Glykols normalerweise

ein isomeres Dipentendibromhydrat erwarten müssen:



Der Schmp. von 58° ließ jedoch ein Derivat des Terpinens vermuten, denn dessen Dibromhydrat hat denselben Schmp. Ein in dieser Richtung vorgenommener Versuch bestätigte die Annahme dieser Umlagerung: es konnte mit reinem Terpinendibromhydrat keine Schmelzpunktsdepression erhalten werden.

b. Hydrochlorid. 1 g Glykol wurde mit einer gesättigten Chlorwasserstoffeisessiglösung versetzt und weiter wie obiges Bromid behandelt. Das Öl wurde nicht fest, auch konnte dies ebensowenig durch eine Destillation im Vakuum bewirkt werden. Es resultierten stets nur flüssige Bestandteile; selbst in flüssiger Luft erstarrte der Körper nicht kristallinisch, sondern glasig. In diesem Falle scheint also nicht die Umwandlung in das Terpinenderivat stattzufinden, sondern sich das normale Hydrochlorid zu bilden. Das Chlorid ist eine farblose, aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Oxydation von Wallachs Glykol.

Das Glykol wurde mit der berechneten Menge Chromtrioxyd behandelt (ohne Schwefelsäure) und nach der üblichen Methode (s. Glykol von Baeyer) das Oxyketon gewonnen.

Eine kleine Menge dieses Oxyketons wurde mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat versetzt. Es schied sich ein *Semikarbazon* ab, das nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmp. 138—139° zeigte. Denselben Schmp. hatte auch Henrich an dem von ihm dargestellten Oxyketonsemikarbazon beobachtet (139°). *Oxim.* 1 g des noch flüssigen Oxyketons wurde mit einer warmen Lösung von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,6 g Natriumbikarbonat versetzt, bis zur Lösung des Öls Alkohol zugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es

schieden sich dann aus der Lösung bei ruhigem Stehen kleinkristallinische verfilzte Nadeln aus, sodaß die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Die Nadeln wurden abgesaugt und aus verd. Methylalkohol umkristallisiert. (Um zu erkennen, ob sich tatsächlich ein Oxim gebildet hatte, wurde eine Prüfung auf Stickstoff vorgenommen, die positiv ausfiel. — Berliner Blaureaktion.) Der Schmp. war nicht sehr scharf (118—122°), und man konnte ein Zusammensintern der Kristalle schon vor dem eigentlichen Schmelzen wahrnehmen. Die Substanz wurde daher in wenig verd. Schwefelsäure gelöst, Unreinigkeiten, die nicht in Lösung gingen, ausgeäthert und die saure Flüssigkeit in Ammoniak getropft. Nach dem Ausäthern und nochmaligem Umkristallisieren war aber keine Verbesserung zu merken: Das Oxim schmolz bei ca. 122°. Eine Analyse gab folgendes Resultat:

0,1694 g Oxim gaben 0,1608 g H_2O und 0,4034 g CO_2

ber. für $C_{10}H_{19}O_2N$ . . . 10,34 % H und 64,77 % C

gef. . . . . 10,60 % H und 64,92 % C.

Das vom Oxyketon aus Bihydropinolhydrat in größeren Mengen hergestellte Oxim ließ sich zwar nicht mit dem aus Baeyers hergestellten Oxim vergleichen, denn ersteres war racemisch, während letzteres nach rechts drehte, wohl aber mit einem anderen im hiesigen Institut hergestellten Präparat. Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Wallach stellte Fräulein Wolff durch Mischen gleicher Teile von rechts und links Glykol das i-Glykol her (Schmp. 108—109°) und konnte durch Oxydation mit Chromsäure dann ebenfalls zu einem Oxyketon kommen, dessen Oxim zwar nicht so rein wie obiges zu erhalten war, aus dem jedoch Kristalle isoliert werden konnten, die bei 122° schmolzen und keine Schmelzpunktsdepression mit obigem gaben.

Keton. Der Rest des Oxyketons, ca. $^3/_4$ g, wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt, eine Zeitlang am Rückflußkühler erhitzt, mit Wasserdampf destilliert und das so gewonnene Öl mit Semikarbazidlösung versetzt. Der Schmp. des *Semikarbazons*, das aus Methylalkohol umkristallisiert wurde, lag bei 200—202°. Es hatte sich scheinbar ein Gemisch zweier Isomerer gebildet, von denen jedoch nur dieses hochschmelzende isoliert wurde.

Bei dieser Oxydation hätte man die Bildung von Dihydro-

carvon erwarten müssen (Schmp. des Semikarbazons 194—196°). Dieser Körper lagert sich leicht in Carvenon um, namentlich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure [1]), sodaß auch für obigen Vorgang dieses Verhalten des Dihydrocarvons in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden muß. Demnach wäre das über 200° schmelzende Semikarbazon dem Carvenon zuzuschreiben. In der Tat gab dieses mit reinem, auf andere Weise erhaltenem Semikarbazon des Carvenons keine Schmelzpunktsdepression, womit die Identität beider Körper erwiesen ist.

Das Semikarbazon wurde dann zur Regeneration des Ketons verwandt: Es wurde mit der gleichen Menge Oxalsäure gemischt, mit Wasser in einen Kolben getan und Wasserdampf hindurchgeleitet. Das aufgefangene Keton wurde in das *Oxim* verwandelt, indem es mit der dreifachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat und ebensoviel Natron (beides gelöst in möglichst wenig heißem Wasser) versetzt wurde. Es resultierte das bei 85—86° schmelzende Oxim, das mit Carvenonoxim vom gleichen Schmp. keine Depression gab (s. Oxybihydroterpinolen und Baeyers Glykol).

Wasserabspaltung aus dem Glykol (Schmp. 139°).

7 g reduziertes Pinolhydrat vom Schmp. 139° wurden mit 7 g Oxalsäure in einer Reibschale fein zermahlen, dann etwas Wasser hinzugegeben und nochmals verrührt. Dann wurde das Gemisch mit 30 ccm Wasser in einen Kolben getan und auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt, bis keine Kristalle mehr sichtbar waren. Dann hatte sich die Flüssigkeit getrübt und oben schwamm ein nach Oxyd riechendes Öl, das mit Wasserdampf abgeblasen wurde. Das übergegangene klare Öl wurde abgehoben und über einem Körnchen geschmolzener Pottasche getrocknet. Dann wurde eine Destillation bei normalem Druck vorgenommen und dabei folgende Fraktionen aufgefangen:

1) . . . unter 200°
2) . . . 205—211°
3) . . . 211—220°.

Alle drei Fraktionen rochen nach Oxyd, das also in größerer Menge vorhanden sein mußte. Auffallend war jedoch der sehr

1) A. 286, 130.

hohe Siedepunkt, der sofort über 180° ging, sodaß die Bildung von 1,4- resp. 1,8-Cineol nahezu ausgeschlossen ist, denn diese sieden bei 172—173° resp. 176°.

Fraktion 3) wurde analysiert:

0,1750 g gaben 0,1847 g H_2O und 0,5006 g CO_2

gef. 11,80% H und 78,02% C

ber. für $C_{10}H_{18}O$ . . . 11,77% H und 77,87% C.

Diese Zahlen stimmen nun ebensogut für den Alkohol wie für das Oxyd: beide haben dieselbe Summenformel.

Zum Nachweis des Alkohols in Fraktion 3) wurde 1 ccm mit Chromsäure oxydiert, wobei wir zu einem Keton kommen mußten: die Substanz wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung 0,5 g Chromtrioxyd gelöst in möglichst wenig Wasser hinzugetropft. Nach dem Neutralisieren mit fester Soda und Abblasen mit Wasserdampf wurde ca. 1 g Öl erhalten, das mit Semikarbazid versetzt wurde. Es schieden sich im Laufe der Zeit *nur wenig Semikarbazonkristalle* ab, ein Zeichen, daß die größte Menge des Öls aus Oxyd bestanden hatte. Das ausgeschiedene Semikarbazon zeigte nach einmaligem Umkristallisieren den Schmp. 165—166°. Es gab mit racemischem Dihydrocarvonsemikarbazon (aus D, d- und L, l-Dihydrocarvonsemikarbazon) keine Schmelzpunktsdepression. Damit ist die Anwesenheit von Dihydrocarveol erwiesen.

Fraktion 2) wurde unter Eiskühlung mit 1%iger Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt und das nicht angegriffene Öl mit Wasserdampf abgeblasen, wobei man ruhig etwas Permanganat im Überschuß nehmen kann, da das Oxyd von verd. Lösungen selbst in der Hitze nicht merklich angegriffen wird. Aus 1,5 g Subst. konnten 0,4 g gesättigtes *Oxyd* gewonnen werden. Baeyers Glykol gab bei der Wasserabspaltung mit Oxalsäure bedeutend weniger Oxyd und dafür mehr Alkohol, wie ein dieserhalb mit der gleichen Menge vorgenommener Versuch zeigte.

Aus oben erhaltenem Oxyd konnte dann nach der Vorschrift Baeyers[1]) die Ferricyanwasserstoffverbindung hergestellt werden:

1) Baeyer und Villiger B. 34, 2690.

250 mg Oxyd, 125 mg rotes Blutlaugensalz, gelöst in 0,5 ccm Wasser, und 1½ ccm 20%ige Salzsäure wurden gut durchgeschüttelt, wobei sofort das kanariengelbe Additionsprodukt ausfiel. Der Körper wurde abgesaugt, mit einer Spur Alkoholäther gewaschen und auf Ton abgepreßt.

Ferner wurden zum Vergleich ebenfalls die Ferricyanwasserstoffverbindungen der übrigen gesättigten Oxyde hergestellt.

Das 1,4-Cineol gab ein kanariengelbes Produkt
Das 2,8-Cineol „ „ „ „
Das 1,8-Cineol „ „ dunkelgelbes „
Das Oxyd aus Bihydrosabinenglykol (2,8-Oxyd ?)
ein weißes Produkt.

Diese Methode scheint zum Nachweis des Vorhandenseins kleiner Mengen Oxyd sehr brauchbar zu sein. Es ist jedoch nicht zulässig, aus der Farbe allein auf die Art der Bindung des Sauerstoffatoms schließen zu wollen.

Zwar hatten in diesem Falle die Additionsverbindungen des Oxyds aus Wallachs Glykol und des 2,8-Cineols von Rupe täuschende Ähnlichkeit, da sie auch zu annähernd gleicher Zeit (120°) sich zersetzten; eine Identität ist damit aber noch nicht erwiesen, was auch der folgende Versuch beweist.

3. Rückbildung der Glykole aus den Oxyden.

Da beim Pinol durch Anlagern von HBr und Behandeln mit Natronlauge das Hydrat gebildet wird, konnte man auch hier eine Sprengung der Sauerstoffbrücke erwarten, wobei dann entweder eine Rückbildung des Ausgangsglykols oder aber eine Umwandlung in das Glykol der entgegengesetzten Reihe eintreten mußte. Das Entstehen eines völlig gleichen Körpers konnte man nicht erwarten, da Rupes Oxyd r-drehend, Wallachs aber racemisch war.

1) Glykol aus Rupes Oxyd.

Zu 0,9 g Oxyd wurde in einer Kältemischung 1 ccm Bromwasserstoffeisessig getropft. Nach 6 stünd. Stehen wurde mit kaltem Wasser verdünnt, dann mit eisgekühlter Natronlauge geschüttelt, wobei das schwere Bromid in ein leichtes oben aufschwimmendes Öl sich verwandelte. Es schieden sich keine festen Kristalle ab; deshalb wurde Wasserdampf hindurchgeblasen und

der Rückstand mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb ein dickes Öl zurück, das mit Glykol von 112—113° angeimpft, im Vakuum schnell erstarrte. Die Masse ließ sich nach dem Waschen mit Ligroin aus warmem Benzol umkristallisieren und schmolz dann bei 112—113°. Mit d-Glykol von Baeyer wurde keine Schmelzpunktsdepression erhalten. Es hatte sich also das Ausgangsglykol zurückgebildet.

2) Glykol aus Wallachs Oxyd.

Aus 0,5 g Oxyd und 1 ccm Bromwasserstoffeisessig konnte nach 3-stünd. Stehen und weiterer Verarbeitung wie oben gleichfalls ein dickes Öl dargestellt werden. Es war bedeutend reiner als obiges Glykol, hatte aber im übrigen die schöne Kristallisationsfähigkeit des Bihydropinolhydrats verloren. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 105—106° (bei langsamem Erhitzen). Man hätte nun annehmen müssen, daß hier entweder das schon bei der Reduktion des i-Pinolhydrats gebildete niedrig schmelzende Glykol entstanden wäre, dessen Schmp. bei 104—106° lag, oder aber es sich um ein noch nicht vollständig reines Glykol vom Schmp. 108—109° der Baeyerschen Reihe handle. Keins von beiden war der Fall. Das neue Glykol gab mit beiden Substanzen nach dem Mischen eine bedeutende Schmelzpunktsdepression (bis auf 85° herunter).

Es ist nun nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob dieses aus Oxyd (vom Bihydropinolhydrat) entstandene Glykol einen Übergang in die Glykolreihe von Baeyer darstellt, oder aber sich ein zur Bihydropinolhydratreihe gehöriges Glykol gebildet hat. Gegen Permanganat verhält es sich gesättigt und gibt mit verd. Schwefelsäure unter Trübung der Lösung Oxydgeruch. Das Bromwasserstoffadditionsprodukt konnte nicht hergestellt werden, da zu wenig Substanz vorhanden war.

4. Versuche mit aktivem Pinolhydrat.

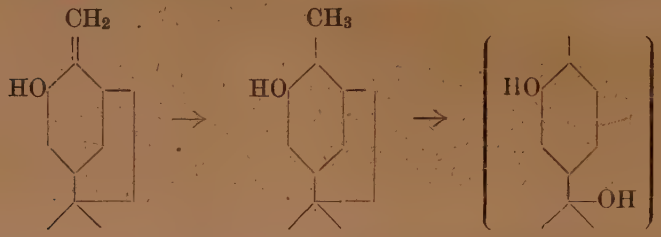
l-Pinolhydrat [1]) wurde nach Paal reduziert, wobei ein gesättigter, schön kristallinischer Körper entstand. ½ g dieser Substanz wurde dann mit Bromwasserstoffeisessiglösung übergossen und 1½ Tage belassen. Es schieden sich weiße Kristalle ab, die

1) Sobrerol. Armstrong, Pope, Chem. N. 61, 310. Soc. 59, 315.

nach dem Abpressen auf Ton und einmaligem Umkristallisieren aus verd. Eisessig den Schmp. 58° zeigten. Die übrige eisessighaltige Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich dann der Rest des Bromids abschied.

Die Substanz zeigte mit reinem Terpinendibromhydrat (Schmp. 58°) keine Schmelzpunktserniedrigung, sodaß hier genau wie beim i-Bihydropinolhydrat eine Umlagerung zu Terpinendibromhydrat stattfindet.

Aktives Pinolhydrat herzustellen ist nur auf dem schon von Sobrero gefundenen, jedoch sehr unbequemen Wege der Oxydation des Terpentinöls im Sonnenlicht möglich, auf anderem bequemen Wege ist es noch nicht geglückt. Ein von mir vorgenommener Versuch scheiterte an der schweren Sprengbarkeit des Piceanrings.



5 g l-drehendes Pinocarveol[1]), das von Schimmel & Co. aus dem Öl von Eukalyptus globulus herausfraktioniert worden war, durch längeres Stehen einen Bodensatz, scheinbar von Polymerisationsprodukten bekommen hatte, wurde mit Wasserdampf destilliert und nach Paal reduziert. Man mußte dabei l-Pinokampheol erwarten, das auf anderem Wege schon von Gildemeister erhalten war[2]). Die Reduktion ging flott vor sich, sodaß die in die Ente gefüllten 4 g in ca. 10 Std. gesättigt waren. Das Pinokampheol wurde mit Wasserdampf abgeblasen und als dickflüssiges, farbloses Öl aufgefangen, das beim Stehen in offenen Gefäßen kristallinisch wurde. Der Schmp. dieser auf Ton abgepreßten und aus Äther umkristallisierten Nadeln lag bei 51° (unter vorherigem Erweichen). Gildemeister hatte 67° gefunden.

1) A. 346, 227.
2) Wallach-Festschrift.

Der Piceanring in obigem l-Pinokampheol ließ sich weder durch Behandeln mit Bromwasserstoffeisessig noch durch längeres Schütteln mit verd. Schwefelsäure aufsprengen.

Ein anderer, vielleicht zum Ziele führender Weg ist von Nikolaus Prileschajew [1]) angegeben worden. Durch Oxydation von Pinen mit Benzoylhydroperoxyd wurde l-Pinenoxyd gewonnen. Bei diesem Körper verläuft die Hydratation sehr leicht. Dabei entstanden statt des zu erwartenden Glykols bis zu 90 % Sobrerol vom Schmp. 150°. Durch Reduktion dieses Hydrats nach Paal, wie oben, könnte man dann auch das aktive Bihydropinolhydrat in den Kreis weiterer Betrachtungen ziehen.

III. Versuche mit reduziertem 2,4-Glykol aus Sabinol.

Das Sabinol [2]) liefert beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure ein flüssiges Glykol vom Siedepunkt 12 mm, 154—156° (160° bei 16 mm). Dieses farblose Öl wurde nach Paal reduziert, und man erhielt dabei ein 2,4-Dioxyterpan.

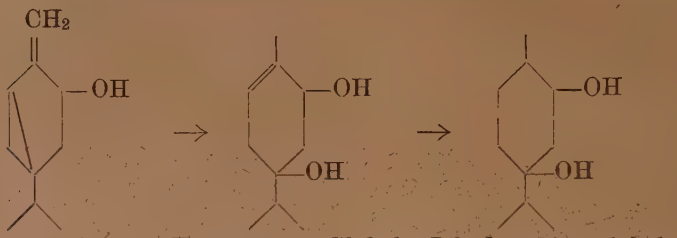
Es wurde dabei auf folgende Weise verfahren: ca. 30 g Sabinol wurden mit ca. 1½ l 5%iger Schwefelsäure 8 Tage lang geschüttelt. Dann wurde die Säure durch Eintragen von fester Soda neutralisiert, das nicht umgesetzte Sabinol mit Wasserdampf abgeblasen und das in der Flüssigkeit gelöste Glykol durch 20-maliges Auschloroformieren mit je 200 ccm Chloroform gewonnen. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurde das dicke Öl in einen Fraktionierkolben gebracht und bei 160° und 16 mm Druck überdestilliert. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit wurde mit heißem Wasser und etwas Methylalkohol in eine Paalsche Ente gespült und täglich zweimal je 0,05 bis 0,07 g kolloidales Palladium hinzugegeben, bis keine Wasserstoffabsorption mehr stattfand. In 4 bis 5 Tagen war die Reduktion ziemlich beendet; Reste von ungesättigter Substanz wurden mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung fortoxydiert, die Lösung erhitzt und nach dem Absaugen des Braunsteins und Palladiums das reduzierte Glykol

1) B. 42, 4814.
2) A. 360, 98.

20 mal auschloroformiert und im Vakuum destilliert. Der Sdp. 9 mm lag bei 135—140°. Darauf wurde das Glykol mit einem Kristall angeimpft und erstarrte im Vakuum vollständig. Umkristallisieren ließ sich die Substanz nicht; sie kam aus allen Lösungsmitteln ölig heraus, sodaß ein genauer Schmp. nicht ermittelt werden konnte (ca. 93—94°). Eine Analyse dieses Glykols ergab folgende Resultate:

0,1598 g gaben 0,1662 g H_2O und 0,4097 g CO_2.
ber. für $C_{10}H_{20}O_2$ . . . 11,70% H und 69,69% C
gef. 11,62% H und 69,92% C.

Es muß sich also folgender Vorgang abgespielt haben:



Sabinol Ungesättigtes Glykol Bihydrosabinenglykol.

Wasserabspaltung aus dem Dioxyterpan.

Vorversuch: 1 g Bihydrosabinenglykol wurde mit 3 g Oxalsäure in Wasser gelöst und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es ging ein Öl über, das terpineolartig roch und hauptsächlich aus ungesättigtem Alkohol bestehen mußte. Denn eine kleine mit einem Tropfen Permanganatlösung versetzte Probe wurde sofort entfärbt, ein Zeichen, daß ein ungesättigter Körper vorlag.

Die Wasserabspaltung aus dem Glykol wurde dann an größeren Mengen Material ausgeführt und ergab gute Ausbeuten [1]). Gleiche Mengen Glykol und Oxalsäure wurden mit der fünffachen Menge Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei dann die Spaltung vor sich ging, was man an der Trübung und dem Auftreten einer Ölschicht erkennen konnte. Darauf

1) Eine Wasserabspaltung mittels 25%iger Schwefelsäure, wie sie Rupe beim 2,8-Dioxyterpan durchführte, ergab hier eine zu weitgehende Zersetzung, sodaß viel Cymol entstand.

wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, bis kein Öl mehr überging. Das so erhaltene farblose Öl wurde dann in dem von W. v. Rechenberg[1]) beschriebenen Apparate einer fraktionierten Destillation unterworfen und als Hauptfraktion die im Vakuum 16 mm bei 107—112° siedenden Anteile aufgefangen:

1) größerer Vorlauf . . . . . 68— 88°
2) Übergangsfraktion . . . . . 88—107°
3) erste Hauptfraktion . . . . . 107—109°
4) zweite „ . . . . . 109—112°.

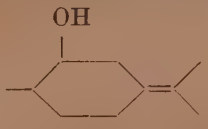
Fraktion 3 wurde einer Verbrennung unterworfen, deren Resultat die Vermutung, daß hier ein Alkohol[2]) vorliegt, vollauf bestätigt:

0,1530 g gaben 0,1644 g H_2O und 0,4365 g CO_2
ber. für $C_{10}H_{18}O$ . . . 77,87 % C und 11,77 % H
gef. 77,78 % C und 12,01 % H.

Herr Geheimrat Wallach bestimmte folgende Konstanten:

Sdp. . . . . 219—221°
d . . . . . 0,9250 t = 22°
n_D 1,4797
M . . . . . 47,27 (ber. 47,16).

Die Übereinstimmung der Daten mit denen von isomeren Körpern ist eine sehr gute, sodaß anfangs auch die naheliegende Vermutung, wir hätten in diesem Alkohol es mit Carvenol zu tun, akzeptiert wurde. Im weiteren Verlauf der Untersuchung stellte es sich dann heraus, daß die Doppelbindung wahrscheinlich semizyklisch sitzt und hier ein 2-Oxybihydroterpinolen vorliegt:



1. Verarbeitung des Vorlaufs (68—88°, 16 mm).

Der Vorlauf wurde im Vakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen und dabei folgende Fraktionen aufgefangen:

---

1) Diss. Gött. 1913, S. 28.

2) Allerdings war diese Fraktion nicht ganz oxydfrei, was der Geruch bewies.

1. 76—77°
2. 77—80°
3. 80—85°.

Nr. 1 wurde zum Bestimmen der optischen Konstanten verwendet, die jedoch mit denen der in Betracht kommenden bekannten Kohlenwasserstoffe nicht übereinstimmten. Der undeutliche Siedepunkt verrät größere Verunreinigungen, die, dem Geruch nach zu schließen, aus Oxyd bestehen müssen. Um den Kohlenwasserstoff zu identifizieren, wurde das Tetrabromid und das Nitrosit angesetzt.

Tetrabromid. 1 g der Fraktion Nr. 1 (76—77°) wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte Brom bis zur Gelbfärbung zugetropft. Gießt man die Lösung dann auf Eis, so scheidet sich ein dickes Öl ab, das mit Äther aufgenommen und über Pottasche getrocknet wird. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Bromid in einen Exsikkator gestellt, jedoch konnte es auch so nicht fest erhalten werden. Auch ein Befeuchten des Öls mit Wasser und Alkohol und Stehenlassen an der Luft führten nicht zu dem gesuchten festen Limonen- resp. Terpinolenderivat.

Terpinennitrosit. Der vorliegende Kohlenwasserstoff konnte dann nur noch aus Terpinen bestehen. 2 g Subst. wurden mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt, eine Auflösung von 2 g Natriumnitrit in Wasser hinzugetan und in der Kälte ca. 2 ccm Eisessig eingetropft. Sobald die Mischung vollständig war, wurde das Gefäß einen Augenblick in ein heißes Wasserbad getaucht und blieb dann zwei Tage im Eisschrank stehen. Es resultierten anfangs nur ölige braune Bestandteile, die mit Äther aufgenommen wurden und dann längere Zeit im Vakuum stehen blieben, wobei sich kleine Kristalle bildeten, die, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig oder Methylalkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 155° unter vorherigem Erweichen. Es liegt also unzweifelhaft das gesuchte Nitrosit vor, womit die Anwesenheit von Terpinen im Vorlauf erwiesen ist.

Oxyd aus dem Vorlauf. 1 g der Fraktion Nr. 1 (76—77°) wurde mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte behandelt, sodaß nur die gesättigten Bestandteile unverändert blieben. Diese wurden durch Abblasen mit Wasserdampf erhalten (ca.

0,1 g), wiesen einen entschiedenen Cineolgeruch auf und gaben eine fast weiße Ferricyanwasserstoffverbindung.

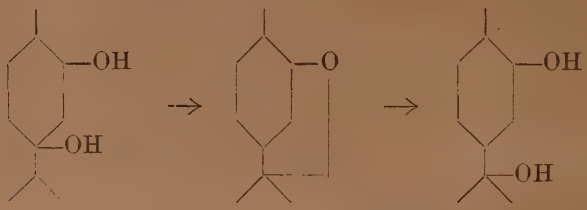
An dies gesättigte Oxyd wurde nun Bromwasserstoff in Eisessiglösung angelagert. Die Lösung wurde nach 5 stünd. Stehen auf Eis gegossen, wobei sich dann wenig Kristalle abschieden, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb das Öl an der Luft stehen, damit flüchtige Öle entweichen konnten. Es zeigte sich hierbei, daß, wenn der Bromwasserstoffeisessig zu konzentriert war, also zu wenig Essigsäure vorhanden war, die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennte. Goß man die Flüssigkeit in diesem Zustande auf Eis, so schied sich nur flüssiges Bromid ab, das in diesem Falle wohl die *Cis*-Modifikation darstellte; hatte man jedoch Eisessig im Überschuß hinzugesetzt, so erhielt man die kristallisierte *Trans*-Verbindung.

Es wurde eine sehr geringe Menge Kristalle erhalten, die abfiltriert und auf eine Tonscheibe gebracht wurden. Der Schmp. lag zwischen 50 und 60° unter vorherigem Erweichen, sodaß es sich sowohl um Dipenten- wie auch um Terpinendibromhydrat[1]) handeln konnte. Es wurde eine Mischprobe vorgenommen, wobei sich mit Terpinendibromhydrat keine, wohl aber mit Dipentendibromhydrat eine bedeutende Schmelzpunktsdepression zeigte. Es muß also das Terpinenderivat vorgelegen haben, womit man zunächst auf die Anwesenheit von 1,4-Cineol schließen mußte. Wäre die Wasserabspaltung beim Bihydrosabinenglykol in normaler Weise verlaufen, so hätten wir hier ein 2,4-Oxyd zu erwarten gehabt. Durch den Nachweis von Terpinendibromhydrat mußte man vor der Hand annehmen, daß der Bromwasserstoff eine Umlagerung in die 1,4-Stellung begünstigt hätte. Die Klärung dieser Frage konnte in befriedigender Weise durch Umwandlung des Oxyds in sein entsprechendes Glykol erfolgen:

1,5 g gegen Permanganat beständiges Oxyd aus dem Vorlauf wurde mit 3 ccm Bromwasserstoffeisessiglösung in der Kälte versetzt, 6 Stunden stehen gelassen, auf Eis gegossen und mit überschüssiger gekühlter Natronlauge geschüttelt. Da sich hierbei noch keine Kristalle abschieden, wurde überschüssiges Öl mit

1) A. 356, 205.

Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mehrfach auschloroformiert. Beim Verdampfen des Chloroforms blieb ein dickes klares Öl zurück, das beim Impfen mit Bihydrosabinenglykol nicht fest wurde, wohl aber mit i-2,8-Glykol vom Schmp. 108—109° aus Dihydrocarveol, besonders beim Befeuchten mit Alkohol und im Vakuum. Die entstandenen Kristalle wurden mit Ligroin gewaschen und aus warmem Benzol, dem etwas Ligroin zugegeben war, umkristallisiert. Es resultierten dann schöne prismatische Drusen vom Schmp. 135—137°[1]). Diese Kristalle wurden darauf nochmals in wenig Methylalkohol gelöst, die gleiche Menge Wasser hinzugetan, mit einigen zurückbehaltenen Kristallen angeimpft und dann mehrere Stunden in einen evakuierten Exsikkator gestellt. Dann konnten reine, bei 139° schmelzende Kristalle erhalten werden, die mit Bihydropinolhydrat keine Schmelzpunktsdepression gaben. Es muß aus dem im Vorlauf befindlichen Oxyd also **Bihydropinolhydrat** entstanden sein:



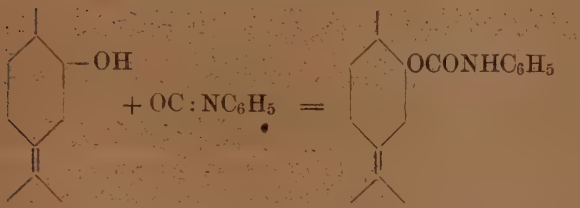
Durch den Übergang dieses Oxyds in ein 2,8-Glykol wird auch die Bildung von Terpinendibromhydrat beim ersten Versuch verständlich. Hier war nicht nur die Sauerstoffbrücke durch Zwischenlagerung eines Moleküls Bromwasserstoff gesprengt worden, sondern die neu gebildete Hydroxylgruppe durch frischen Bromwasserstoff in das Dibromid umgewandelt worden, das sich, wie im II. Kapitel bewiesen wurde, dann in das Terpinenbromhydrat umlagert.

---

1) Diese Tatsache, daß 2,8-Glykole beim Animpfen mit Stereoisomeren fest werden, wurde auch beim i-Glykol aus Dihydrocarveol beobachtet, denn dieses kristallisierte auch beim Animpfen mit Bihydropinolhydrat vom Schmp. 139°.

2. Versuche mit $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2. (2-Oxybihydroterpinolen aus Fraktion 3 und 4).

Phenylurethan.



Zu 1 g Oxybihydroterpinolen wurden 0,8 g Phenylisocyanat gegeben und die Lösung gut verkorkt 5 Wochen aufbewahrt. Es hatte sich in dieser Zeit die Flüssigkeit in eine weißliche, schleimige Masse verwandelt. Nach dem Lösen in Ligroin wurde von dem entstandenen Harnstoff abfiltriert und die Lösung der Verdunstung überlassen. Es blieb ein dickes Öl zurück, das im Exsikkator langsam erstarrte. Der Körper wurde auf Ton abgepreßt, konnte jedoch nicht rein umkristallisiert werden.

Bromwasserstoffadditionsprodukt.

Eine kleine Menge Alkohol wurde zur Probe mit etwas Bromwasserstoffeisessig übergossen und blieb 3 Tage lang stehen. Es resultierten nur flüssige Bestandteile.

Oxydation des Oxybihydroterpinolens mit Chromsäure.

Der erste Beweis, daß die Hydroxylgruppe sich in Orthostellung zur Methylgruppe befand, konnte durch eine Oxydation mit Chromsäure geliefert werden. 1 g Alkohol wurde in ca. 5 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 0,45 g CrO_3, die in verd. Schwefelsäure gelöst waren, versetzt. Die Reaktion ging langsam vor sich, und nach kurzem Erwärmen trat Grünfärbung ein. Nach dem Neutralisieren mit fester Soda wurde Wasserdampf hindurchgeleitet und das übergehende Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des letzteren erhielt man ein helles Öl, das Ketongeruch besaß.

Semikarbazon. Eine größere Menge des erhaltenen Ketons

blieb 2 Tage mit einer konzentrierten Lösung von gleichen Teilen Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat stehen. Es entstanden Kristalle, die abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Dadurch war das höher schmelzende der beiden isomeren Semikarbazone isoliert worden, das den Schmp. 200—202° hatte. Zum Vergleich wurde dann derselbe Körper — 200—201° — aus reinem Carvenon hergestellt. Eine Mischprobe ergab keine Schmelzpunktsdepression, sodaß hier zweifellos Carvenonsemikarbazon vorliegt, das zum Versuch verwandte Keton also **Carvenon** sein muß.

Oxim. 1 g Keton wurde mit Hydroxylaminlösung versetzt, die durch Lösen von 1,4 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser, Hinzufügen einer Lösung von 0,5 g Natrium in Methylalkohol und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes hergestellt worden war. Nach 8 stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade und Abdampfen des Alkohols wurde die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Da sich nach längerem Stehen keine Kristalle abschieden, wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Die ersten Fraktionen bestanden noch aus nicht oxydiertem Terpenalkohol. Erst in den letzten Anteilen fand sich ein erstarrendes Oxim, das nach dem Abpressen auf Ton, Umkristallisieren aus Methylalkohol und Wasser und dann aus Ligroin den Schmp. 85° zeigte. Dieser Schmp. war nicht zu erwarten gewesen. Denn gewöhnliches Carvenonoxim schmilzt bei 91°. Man hat es hier, wie schon mehrfach beobachtet wurde, mit Mischkristallen zu tun, die das Carvenonoxim mit gleichzeitig entstandenem Tetrahydrocarvonoxim eingeht und die durch Umkristallisieren nicht zu trennen sind.

Oxaminoxim. Es wurde dann aus oben erhaltenem bei 200—202° schmelzendem Semikarbazon das Keton regeneriert und dieses zum Oxaminoxim verwandelt: 0,8 g Semikarbazon wurden mit 2 g Oxalsäure gemischt und durch die angefeuchtete Masse ein Wasserdampfstrom hindurchgeblasen. Das entstandene Keton (0,4 g) wurde in 2 ccm Alkohol gelöst und eine warme konzentrierte Lösung von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 0,5 ccm Wasser, dann eine Lösung von 0,5 g Natriumhydroxyd in 0,5 g Wasser hinzugefügt. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit auf Eis gegossen und blieb 24 Stunden stehen. Im Laufe der Zeit war das ausgeschiedene

Öl fest geworden. Nach dem Umkristallisieren wurde der Schmp. 161—163° gefunden. Es muß also das Oxaminoxim entstanden sein. Um ganz sicher zu gehen, wurde aus gewöhnlichem Carvenonsemikarbazon (Schmp. 200—201°) das Keton regeneriert und wie bei obigem Versuch das Oxaminoxim daraus hergestellt (Schmp. 163—164°). Beide Körper wurden dann miteinander gemischt und zeigten keine Schmelzpunktsdepression, ein Beweis dafür, daß das Keton tatsächlich aus Carvenon bestand.

Reduktion des Alkohols nach Paal.

Um einen weiteren Beweis für die Stellung der OH-Gruppe zu bringen, wurden 2,5 g des neuen Alkohols nach Paal reduziert. Das Öl wurde zuerst zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert und dann mit Wasser und etwas Methylalkohol in eine Paalsche Ente gespült. Anfangs findet eine lebhafte Wasserstoffabsorption statt, die allmählich langsamer wird und nach 24 stünd. Schütteln ganz aufhört. Man gibt dann noch etwas Palladium hinzu, worauf Wasserstoffaufnahme bis zur vollständigen Sättigung stattfindet. Geringe Mengen ungesättigter Substanz werden mit eiskalter Permanganatlösung fortoxydiert und das Carvomenthol mit Wasserdampf abgeblasen.

Oxydation des Carvomenthols[1]): 2 g des so erhaltenen Alkohols wurden mit 6 ccm Eisessig verdünnt und die Flüssigkeit mit einer Lösung von 1,2 g Chromsäureanhydrid in sehr wenig Wasser versetzt. Nach einigem Erwärmen auf dem Drahtnetz wurde mit fester Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein gelbliches Öl über, das zum größten Teile aus Carvomenthon bestehen mußte. Es wurde abgehoben und zur Identifizierung in das *Semikarbazon* verwandelt: 1,7 g Keton wurden mit einer konzentrierten Lösung von je 1,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumazetat versetzt und Alkohol bis zur Lösung hinzugetan. Nach längerem Stehen schied sich das Semikarbazon aus; es wurde abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus verd. Methylalkohol umkristallisiert. Es hatten sich dabei zwei verschiedene Arten von Kristallen gebildet:

1) A. 277, 133.

1. lange Nadeln und 2. schwammartig angeordnete Kristallmassen. Sie wurden mechanisch von einander getrennt. Nr. 1 schmolz nach nochmaligem Umkristallisieren bei 174°, dem Schmp. des inaktiven Carvomenthonsemikarbazons, sodaß man annehmen muß, daß hier der gleiche Körper vorliegt. Nr. 2 schmolz undeutlich zwischen 160—170° und wurde zum Regenerieren des Ketons verwandt. *Oxim*: 1,2 g Semikarbazon wurden mit 2 g Oxalsäure gemischt und nach Hinzufügen von etwas Wasser mit Hilfe eines Wasserdampfstromes zerlegt. Es wurden ca. 0,8 g Keton aufgefangen und in das Oxim verwandelt: Das Öl wurde in 3 ccm Alkohol gelöst und je 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumazetat, gelöst in möglichst wenig Wasser, hinzugefügt. ½ Minute wurde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei sich das Oxim sofort fest ausschied (ca. 0,6 g). Es wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmp. 105°. Mit reinem bei 105° schmelzendem Tetrahydrocarvonoxim zeigte eine Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung.

Kohlenwasserstoff aus $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2.

Es wurde versucht, aus dem Oxybihydroterpinolen durch ein gelinde wirkendes Agens Wasser abzuspalten, um so zum K. W. zu kommen. Um Bindungsverschiebungen nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde das schon beim Borneol, Terpinhydrat und Terpineol angewandte Kaliumbisulfat verwendet: 3 g des Terpenalkohols wurden mit 6 g geschmolzenem Kaliumbisulfat im Kohlensäurestrom auf dem Ölbade auf 150° erhitzt. Nach Verlauf von ½ Stunde wurde der Kolben abgekühlt, etwas Wasser hinzugegeben und Wasserdampf hindurchgeblasen. Auch hierbei wurde ein Kohlensäurestrom, der über trockne Sodawatte geleitet war, hindurchgesandt. In der Vorlage sammelte sich dann ein farbloses terpinenartig riechendes Öl an, das von dem Wasser getrennt

wurde. Wenn die Wasserabspaltung in dem beabsichtigten Sinne vor sich gegangen war, konnte nur Terpinen resp. Terpinolen entstanden sein. Es wurde daher das Nitrosit angesetzt, das jedoch nicht zu erhalten war; ebenso entstand kein Tetrabromid, das für Terpinolen hätte sprechen können. Es lag daher die Vermutung nahe, daß es sich hier um ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe handeln könne, in dem sich vielleicht auch noch β-Terpinen befände. Eine Oxydation mit Permanganat mußte über das Vorhandensein von Terpinen Aufschluß geben[1]): 1 g über Natrium frisch destillierter Kohlenwasserstoff, 2,4 g Kaliumpermanganat, 200 ccm Wasser und 200 g Eis wurden auf der Maschine eine Stunde lang geschüttelt. Nach dem Abblasen des unverbrauchten Kohlenwasserstoffs, Absaugen des Braunsteins und Eindampfen der Lösung im Kohlensäurestrom blieb eine dicke, ölige Masse zurück, die nach dem Erkalten erstarrte und in der Hauptsache aus Kaliumcarbonat bestand. Dieser Rückstand wurde dann in wenig Wasser gelöst und erst mit Äther, dann mit Essigester ausgeschüttelt. — Beide Extraktionsmittel hinterließen beim Abdampfen Reste eines braunen Öls, das aus Erythrit bestehen mußte, jedoch nicht kristallisierte. — Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, und die ausgefällte freie Säure ausgeäthert. Letztere war sehr unrein und zeigte wenig Neigung zum Kristallisieren. Sie wurde daher sofort mit Salzsäure im Wasserdampfstrom destilliert, wobei das erwartete *Dilakton* überging, das aus dem Destillat durch Ausäthern als kristallisierendes Öl erhalten wurde. Wenn die geringe Menge Kristalle auch nicht ausreichte, um einen Schmp. zu nehmen, so war ihr Auftreten für den Nachweis von Terpinen beweisend genug, zumal im Vorlauf von der Wasserabspaltung aus 2,4-Glykol schon Terpinen durch das Nitrosit charakterisiert wurde.

Bromid aus $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2.

Etwas Alkohol wurde in Ligroin gelöst und in der Kälte Brom bis zur Gelbfärbung hinzugetropft. Es schied sich dabei ein gelbes Öl ab, das vom Ligroin getrennt wurde. Nach län-

1) A. 362, 292.

gerem Stehen an der Luft und im Vakuum ward die Masse kristallinisch und wurde auf Ton abgepreßt. Der Schmp. der farblosen Substanz lag nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Ligroin bei 99°.

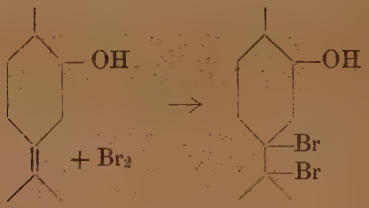
Um die Anzahl der in das Molekül eingetretenen Bromatome festzustellen, wurde eine Brombestimmung gemacht:

0,1781 g Substanz gaben 0,2136 g AgBr.

ber. für $C_{10}H_{16}OHBr_2$ . . . 50,93 % Br

gef. . . . 51,05 % Br.

Es scheinen also nur 2 Br sich angelagert zu haben, und wie ohne weiteres anzunehmen, sind sie an die Doppelbindung gegangen:



Eine feste Benzoylverbindung aus Oxybihydroterpinolen ließ sich nicht darstellen.

Oxydation des 2-Oxybihydroterpinolens mit Permanganat.

5 g Alkohol wurden in der Kälte mit 350 ccm 1%iger Kaliumpermanganatlösung behandelt. Dann wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, wobei eine kleine Menge eines nach Alkohol und Oxyd riechenden Öles überging. Der zusammengeballte Braunstein wurde abfiltriert, mit heißem Wasser nachgewaschen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Darauf erfolgte zehnmaliges Auschloroformieren der gelblichen Flüssigkeit. Nach dem Abdampfen des Chloroforms blieb ein dunkelgefärbtes dickflüssiges Öl zurück, das nicht erstarrte. Dieses Öl wurde mit verd. Schwefelsäure während 10 Minuten zum Sieden erhitzt und darauf mit Wasserdampf destilliert. Es ging dabei langsam ein hellgelbes Öl über, das wenig nach Carvakrol roch. Die Hauptmenge war verharzt und blieb im Kolben zurück.

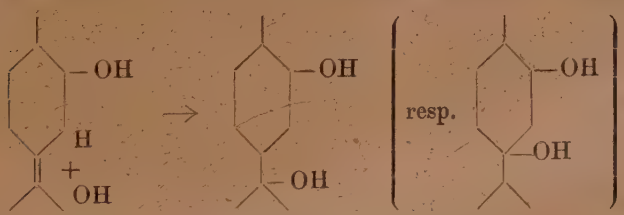
Eine kleine Probe des Öls wurde mit Semikarbazid versetzt,

ergab aber kein Semikarbazon, sodaß die Bildung eines Ketons nicht anzunehmen ist und auch nur beim Carvenol als Ausgangsmaterial zu erwarten gewesen wäre. In diesem Falle, wo es sich um einen Körper mit semizyklischer Bindung handelte, war das Entstehen von Carvakrol oder Cymol eher anzunehmen. Das Öl wurde mit Natronlauge behandelt und diese Lösung im Scheidetrichter von ungelösten Ölen abgelassen. Beim Neutralisieren der Lauge schied sich dann wieder Öl aus. Dieses Verhalten weist auf das Vorhandensein eines Phenols hin. Durch Ausäthern wurde eine ganz geringe Menge davon erhalten, jedoch konnte der Geruch allein für das Vorhandensein von Carvakrol nicht beweisend sein.

Es wurde dann nochmals etwas Oxybihydroterpinolen oxydiert und beim Ausschütteln des Glyzerins der erste Chloroformauszug verworfen. Der dann durch weiteres Ausschütteln erhaltene Körper war bedeutend heller als das erste Produkt, erstarrte jedoch auch noch nicht in 24 Stunden und wurde deshalb im Vakuum destilliert (1/10 mm Druck). Nach mehrwöchigem Stehen konnten dann minimale Kristalle beobachtet werden. Dieses langsame Kristallisieren ist eine Eigenschaft aller Glyzerine und wird bedingt durch die Anhäufung der Hydroxylgruppen in dem Molekül. — Die weitere Untersuchung dieses Körpers wurde aufgegeben.

Wasseranlagerung an 2-Oxybihydroterpinolen.

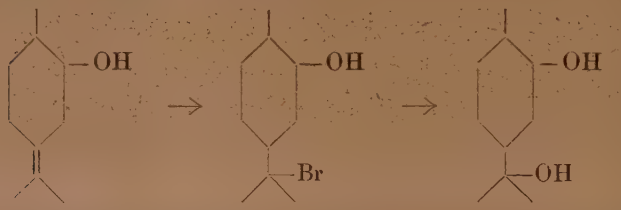
Es wurde versucht, auch beim Oxybihydroterpinolen die wasseranlagernde Wirkung der verd. Schwefelsäure zu erproben.



Dieser Versuch mußte zugleich einen Aufschluß über die Lage der Doppelbindung geben. Denn beim normalen Verlauf der Reaktion war die Bildung eines Glykols vorauszusehen.

3 g Alkohol wurden mit 100 ccm 5 %iger Schwefelsäure 3 Wochen lang geschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde dann die Säure neutralisiert, das unverbrauchte Öl abgeblasen und die Lösung mehrfach auschloroformiert. Die so erhaltene dicke Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert und erstarrte beim Befeuchten mit Essigester vollständig. Der Schmp. lag nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 108—109°. Daß es sich hier nicht um Bihydrosabinenglykol handeln kann, bewies eine Mischprobe. Der Schmp. wurde bedeutend herabgedrückt. Jedoch muß man im obigen Dioxyterpan das von Wallach dargestellte i-Glykol vom Schmp. 108—109° wiedererkennen. Denn eine Mischprobe beider Substanzen gab keine Schmelzpunktsdepression.

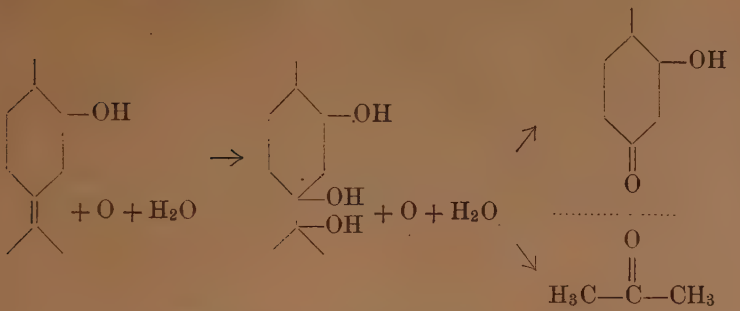
Damit wäre der erste bestimmte Anhaltspunkt für die semizyklische Lage der Doppelbindung gefunden. Ein weiterer Beweis wurde durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Doppelbindung und Umsetzen des Hydrobromids mit Natronlauge erbracht:



4 g des Terpenalkohols wurden mit 4 ccm konzentrierter Bromwasserstoffeisessiglösung in der Kälte versetzt. Die Flüssigkeit blieb $^3/_4$ Stunde stehen, wurde dann auf Eis gegossen, mit Wasser gewaschen, das schwere Bromid im Scheidetrichter abgelassen und mit $2\,^1/_2$ %iger Kalilauge 7 Stunden lang geschüttelt. Das aufschwimmende Öl wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand, der das Glykol gelöst enthielt, mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Ein hellfarbiges Öl blieb beim Verdampfen des letzteren zurück und erstarrte beim Animpfen mit Glykol von 108—109°. Die Ausbeute betrug 0,7 g. Die Kristalle wurden mit wenig Benzol gewaschen, aus warmem Benzol unter Zusatz von wenig Methylalkohol und Ligroin umkristallisiert, mit Ligroin gewaschen und auf Ton gebracht. Zuerst lag der Schmp. bei 100—104°, konnte dann aber durch Umkristallisieren

aus Methylalkohol auf 108—109° gebracht werden. Mit gewöhnlichem i-Glykol vom Schmp. 108—109° wurde keine Schmelzpunktsdepression erhalten. — Der dritte und letzte Beweis für die semizyklische Lage der Doppelbindung konnte durch eine Oxydation mit Permanganat erbracht werden:

Azeton aus Oxybihydroterpinolen.

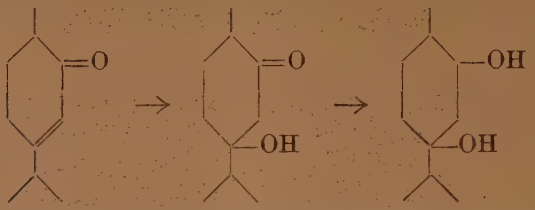


Wie aus obigem Formelbilde ersichtlich, waren zur Abspaltung der Isopropylgruppe zwei Sauerstoffatome nötig. Da 4,2 g des ungesättigten Alkohols zur Anwendung kamen, mußten 590 ccm 1%iger Permanganatlösung für die Oxydation genügen. Die Lösung wurde in kleinen Portionen unter Eiskühlung zugegeben. Die rote Farbe ging schnell in eine braune über, ein Zeichen, daß die Reaktion vor sich ging. Dann wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und das Azeton unter Hinzunahme eines Linnemannschen Aufsatzes abdestilliert. Da das Oxybihydroterpinolen nicht oxydfrei war, ging das Oxyd mit über. Sobald die übergegangene Flüssigkeit ca. 30 ccm betrug, wurde die Destillation unterbrochen und eine Trennung des Azetons vom Oxyd durch nochmalige Destillation versucht. Hierbei wurden nur die ersten Tropfen, die ja das Azeton als leichtflüchtige Substanz enthalten mußten, aufgefangen; aber auch sie waren schon durch Oxyd verunreinigt. Der Nachweis des Azetons gelang dennoch in einwandfreier Weise mit Hilfe des Phenylsemikarbazons. Dieses konnte in reichlicher Menge erhalten werden durch Zugabe von $^1/_2$ g Phenylsemikarbazidchlorhydrat und $^1/_3$ g Natriumazetat, beides gelöst in warmem Wasser. Es fiel sofort in schönen Kristallen aus, die aus Methylalkohol umkristallisiert wurden und bei 155—156°

schmolzen. Ein zum Vergleich aus reinem Azeton hergestelltes Präparat verhielt sich ebenso und zeigte nach dem Mischen mit Obigem keine Schmelzpunktsdepression.

IV. Versuche mit Carvenon.

Da der Weg zur Herstellung des 2,4-Glykols aus Sabinol ein ziemlich umständlicher und auch kostspieliger ist, so wäre eine billigere und einfachere Methode wohl zu begrüßen gewesen. Man sollte erwarten können, daß auch an Carvenon sich Wasser anlagern ließe und so ein Weg gefunden wäre, durch Reduktion des entstandenen Oxyketons zum Bihydrosabinenglykol zu kommen:



20 g reines Carvenon wurden mit 400 ccm 5%iger Schwefelsäure 3 Tage lang geschüttelt. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde das unveränderte Carvenon abgeblasen und der alkalische Rückstand ausgeäthert. Es ging nur eine Spur eines Phenols in den Äther. Beim Ansäuern des alkalischen Rückstands konnte mehr davon gewonnen werden. Dem Geruch nach zu schließen, bestand der Körper aus Carvakrol. Da angenommen werden konnte, daß das ev. entstandene Glykol sich zersetzt habe, wurde folgender Weg eingeschlagen: Das mit Schwefelsäure geschüttelte Carvenon wurde nicht mit Wasserdampf abgeblasen, sondern die Flüssigkeit auf ein angefeuchtetes Filter gebracht, wobei das Öl zurückbleibt. Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben ca. 2 g eines Öls zurück, das jedoch aus unverändertem Carvenon bestand, denn es konnte vollständig in ein bei 200° sich zersetzendes Semikarbazon verwandelt werden. Eine Wasseranlagerung an Carvenon mittels verd. Schwefelsäure ist also nicht durchführbar.

Alkohol aus Carvenon.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Wallach hatte Herr Dr. Erben im hiesigen Institut den Versuch gemacht, das Carvenon in ätherischer Lösung über konzentrierter Pottaschelösung durch Eintragen von metallischem Natrium zu reduzieren, um so zum Carvenol zu kommen. Er hatte dabei einen bei 110—112° (22 mm Druck) siedenden Alkohol erhalten, dessen Geruch dihydrocarveolartig war und der sich gegen Permanganat ungesättigt verhielt. Ich habe dann die Untersuchung dieses vermeintlichen Carvenols fortgesetzt und auch hier beweisen können, daß die Reaktion nicht in der angenommenen Richtung gegangen war.

Eine Analyse des Alkohols lieferte folgende Resultate:

0,2200 g Substanz gaben 0,2517 g H_2O und 0,6186 g CO_2

gef.	ber. für $C_{10}H_{18}O$	ber. für $C_{10}H_{20}O$
H . . 12,79%	. . . 11,77%	. . . 12,90% H
C . . 76,68%	. . . 77,87%	. . . 76,83% C.

In der Hauptsache scheint also ein gesättigter Alkohol $C_{10}H_{20}O$ vorzuliegen, Tetrahydrocarveol, dem nur geringe Mengen gegen Permanganat unbeständiger Substanz beigemengt sein können.

Ein Teil (3 g) dieses Alkohols wurde mit 3 ½ ccm Bromwasserstoffeisessiglösung behandelt und dann wie im vorigen Kapitel beim Oxybihydroterpinolen verfahren. Das Reaktionsprodukt war leichter als Wasser, ein Zeichen, daß kaum gebromte Bestandteile entstanden sein konnten. Nach dem Verseifen mit Natronlauge wurden zwar durch Auschloroformieren Spuren eines dicken Öls erhalten, das aber nicht mit Bestimmtheit für ein Glykol angesehen werden konnte. Eine Oxydation mit Permanganat gab dann einen besseren Aufschluß über die Konstitution des ungesättigten Alkohols:

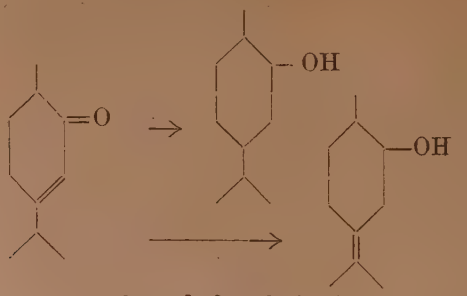
Azeton aus dem vermeintlichen Carvenol.

3,8 g Substanz wurden in kleinen Portionen mit 1%iger Permanganatlösung versetzt. Anfangs entfärbte sich die Lösung, blieb jedoch bald dauernd rot, woraus anzunehmen war, daß nur wenig ungesättigter Alkohol vorhanden gewesen ist. Es wurden nur 265 ccm Lösung im ganzen zugegeben, was der Hälfte der für zwei O berechneten Menge entsprach und ausreichen mußte,

um vorhandenes Tetrahydrocarveol zwar zum Keton zu oxydieren, nicht aber weitere Spaltungen vorzunehmen. Der ungesättigte Alkohol war sicher weiter abgebaut und mußte, falls er eine semizyklische Bindung besaß, die Isopropylgruppe in Gestalt von Azeton abgeben. Die Verarbeitung des Oxydationsprodukts wurde wie beim Oxybihydroterpinolen vorgenommen und aus dem abdestillierten Öl, das stark tetrahydrocarvonartig roch, mit Hülfe von Phenylsemikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat das Phenylsemikarbazon des Azetons abgeschieden. Dieses Semikarbazon entsteht bedeutend schneller als das des Tetrahydrocarvons und kann, wenn man es sofort von der Lösung absaugt, ohne Beimengung des letzteren erhalten werden. Der Schmp. des Phenylsemikarbazons lag bei 155—156°. Mit gewöhnlichem Azetonphenylsemikarbazon wurde nach dem Mischen gleicher Teile keine Schmelzpunktsdepression erhalten, wohl aber mit Tetrahydrocarvonphenylsemikarbazon vom Schmp. 148—149°.

Es blieb nun noch zu untersuchen, ob dieses Azeton nicht etwa aus dem auch anwesenden Tetrahydrocarveol entstanden sei. Zu diesem Zwecke wurden 2,1 g Tetrahydrocarveol unter denselben Versuchsbedingungen mit der für 1 Sauerstoffatom berechneten Menge Permanganat versetzt. Die Lösung entfärbte sich nicht. Bei der Destillation ging dann Tetrahydrocarvon über, das ein in Alkohol schwer lösliches Phenylsemikarbazon vom Schmp. 148—149° gab (mit Azetonphenylsemikarbazon Schmelzpunktsdepression).

Bei der Reduktion des Carvenons ist also scheinbar kein Carvenol, sondern



Tetrahydrocarveol und Oxybihydroterpinolen entstanden.

C. Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

I. Zur Klärung der Isomerie bei den 2,8-Dioxyterpanen mußten wir zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen: entweder ist mit einem verschiedenen strukturellen Bau zu rechnen (also es liegt chemische Isomerie vor), oder aber man muß, falls die Konstitution der in Betracht kommenden Verbindungen unzweifelhaft identisch ist, ihr verschiedenes Verhalten auf Stereoisomerie zurückführen.

Rechnete man mit der Möglichkeit einer verschiedenen Konstitution, so lag die Annahme am nächsten, daß eine der beiden Gruppen der Isomeren die Hydroxyle vielleicht in 2,4-Stellung haben könnte. Daher wurde aus Sabinol das bis dahin unbekannte 2,4-Glykol bereitet und zum Vergleich herangezogen.

Die Annahme verschiedener Konstitution ließ sich zwar widerlegen, jedoch ist eine endgültige Lösung sämtlicher in Frage kommenden Punkte noch nicht geglückt.

Unter Zugrundelegung der Annahme von Cis- und Trans-Isomerie ließen sich die bei den verschiedenen 2,8-Dioxyterpanen beobachteten Erscheinungen unter gemeinsame Gesichtspunkte ordnen. Die angestrebte Beweisführung stützt sich auf je eine Versuchsreihe mit d-Glykol von Baeyer (112—113°) einerseits und Bihydropinolhydrat Wallachs (139°) anderseits: 1) aus beiden wurde durch Oxydation mit Chromsäure ein Oxyketon und daraus durch Erwärmen mit Schwefelsäure Carvenon hergestellt. 2) Durch Wasserabspaltung mit Oxalsäure gingen beide Glykole in Dihydrocarveol über, das zu Dihydrocarvon oxydiert werden konnte. Bei der Wasserabspaltung entstand neben Alkohol auch Hydropinol und Kohlenwasserstoff.

Abweichend von einander verhielten sich die beiden Glykole beim Behandeln mit Bromwasserstoffeisessig. Während die Trans-Form (d-Glykol von Baeyer) ein normales flüssiges

Bromid lieferte, lagerte sich die Cis-Form (Bihydropinolhydrat und Bihydrosobrerol) in Terpinendibromhydrat um.

Bei der Rückverwandlung der durch Wasserabspaltung aus beiden Glykolen gewonnenen Oxyde in Glykole konnte aus Rupes Hydropinol Baeyers d-Glykol (Schmp. 112—113°) zurückgewonnen werden, bei Anwendung des entsprechenden Bihydropinolhydrats entstand bei der Umformung ein neues i-Glykol vom Schmp. 105—106°.

Bei der Reduktion von i-Pinolhydrat entstehen als gesättigte Endprodukte: Tetrahydrocarveol, Bihydropinolhydrat und ein i-Glykol vom Schmp. 104—106°, das mit obigem bei 105—106° schmelzenden nicht identisch ist.

Ferner wurden die Semikarbazone des Dihydrocarvons näher untersucht und durch Mischen von D, d- und L, l-Dihydrocarvonsemikarbazon das racemische Dihydrocarvonsemikarbazon (Schmp. 165—166°) hergestellt.

II. Das ungesättigte 2,4-Glykol aus Sabinol konnte nach Paal zu einem 2,4-Dioxyterpan reduziert werden.

Durch Wasserabspaltung aus diesem Glykol (Bihydrosabinenglykol) wurde ein Alkohol, Oxyd und Kohlenwasserstoff erhalten. Aus dem Oxyd konnte Bihydropinolhydrat gewonnen werden.

Der ungesättigte Alkohol konnte als $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2 angesprochen werden und wurde übergeführt in: Carvenon, Tetrahydrocarvon und in ein bei 99° schmelzendes Dibromid. Es wurde bewiesen, daß die Doppelbindung in dem Alkohol semizyklisch ist: 1) durch Wasseranlagerung mit Schwefelsäure und 2) durch Hydrobromieren mit Bromwasserstoffeisessig und darauf folgender Umsetzung mit Natronlauge. In beiden Fällen wurde das 2,8-i-Glykol (Schmp. 108—109°) erhalten. Ferner ließ sich bei der Oxydation mit Permanganat Azeton als Spaltungsprodukt nachweisen.

III. Carvenon liefert bei der Reduktion mit Natrium in ätherischer Lösung über Pottaschelösung Tetrahydrocarveol und einen ungesättigten Alkohol, der wahrscheinlich Identität mit obigem $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2 besitzt, denn auch hier konnte Azeton durch Oxydation erhalten werden.

Aus Carvenon läßt sich durch Schütteln mit Schwefelsäure kein Oxyketon darstellen.

Alle dargestellten Ketone resp. Oxyketone wurden durch ihr Semikarbazon und Oxim identifiziert, verschiedene auch durch ihr Oxaminoxim und Phenylsemikarbazon.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil.
1. Über 2,8-Dioxyterpane 5
2. Über $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2 18
3. Zu den Versuchen mit Carvenon 24

B. Experimenteller Teil.
I. Versuche mit dem Glykol von Baeyer.
1. Herstellung des Glykols nach dem Verfahren von Wallach 27
2. Dihalogenide 28
3. Oxydation von Baeyers Glykol 28
4. Wasserabspaltung aus Baeyers Glykol . . . 30
5. Semikarbazone des Dihydrocarvons 32
II. Versuche mit reduziertem Pinolhydrat.
1. Herstellung des Bihydropinolhydrats 33
a. Pinolhydrat 34
b. Reduziertes Pinolhydrat (Schmp. 139°) . . 35
c. Reduziertes Pinolhydrat (Schmp. 104—106°) 36
2. Versuche mit Bihydropinolhydrat.
a. Dihalogenide 37
b. Oxydation mit Chromsäure 38
c. Wasserabspaltung mit Oxalsäure 40
3. Rückbildung der Glykole aus den Oxyden . . 42
4. Versuche mit aktivem Pinolhydrat 43
III. Versuche mit reduziertem 2,4-Glykol aus Sabinol.
Herstellung des Bihydrosabinenglykols 45
Wasserabspaltung aus Bihydrosabinenglykol . . . 46
1. Verarbeitung des Vorlaufs 47
2. Versuche mit $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2 51
Bromwasserstoffadditionsprodukt 51
Oxydation mit Chromsäure 51
Reduktion nach Paal 53
Kohlenwasserstoff 54

Seite

Bromid 55
Benzoylverbindung 56
Oxydation mit Permanganat 56
Wasseranlagerung 57
Abspaltung von Azeton 59

IV. Versuche mit Carvenon 60
Wasseranlagerung an Carvenon 60
Alkohol aus Carvenon 61
Azetonabspaltung aus dem ungesättigten Alkohol . 61

C. Zusammenfassung 63

Lebenslauf.

Ich, Kurt A. Pelikan, bin geboren am 19. September 1890 zu Mittelhufen bei Königsberg i. Pr. Durch Privatunterricht vorgebildet, wurde ich Ostern 1897 in die II. Vorschulklasse der Königl. Oberrealschule auf der Burg aufgenommen. Ich verließ diese Schule Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife und studierte sodann in Heidelberg und Königsberg Chemie; dann wandte ich mich nach Göttingen, wo ich im W.-S. 1913/14 meine Studien abschloß.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

Heidelberg: Ebler, Knövenagel, Krafft, Müller, Schmidt, Thode.

Königsberg: Benrath, Bergeat, Blochmann, Haendcke, Kaufmann, Klinger.

Göttingen: Borsche, Cohn, Kötz, Lexis, Pompeckj, Rümelin, Tammann, Wallach.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.